

UNIVERSITE DE GENEVE

Section de Chimie

Chimie technique et électrochimie

FACULTE DES SCIENCES

Professeur Robert MONNIER

ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE
DES SYSTEMES



THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

PAR

JEAN HINDEN

de Genève

THESE No 1684

GENEVE

Imprimerie SITO

1974

UNIVERSITE DE GENEVE

Section de Chimie

Chimie technique et électrochimie

FACULTE DES SCIENCES

Professeur Robert MONNIER

ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICOCHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE
DES SYSTEMES



THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

PAR

JEAN HINDEN

de Genève

THESE No 1684

GENEVE

Imprimerie SITO

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026



La Faculté des Sciences, sur le préavis du Professeur Robert MONNIER, directeur de thèse et d'une commission composée du Dr J. AUGUSTYNSKI (Privat-Docent et Chargé de recherche à l'Université de Genève) et du Dr R. GRAUER (Privat-Docent à l'Université de Zurich et chef du groupe "Metallchemie" au Centre de Recherches d'Alusuisse à Neuhausen) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 16 octobre 1974

Le Doyen
Jean MULLER

Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées au cours des années 1970-1974 sous la direction du Professeur Robert MONNIER dans les laboratoires de chimie et électrochimie appliquées.

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude au professeur Robert MONNIER et au docteur J. AUGUSTYNSKI, Privat-Docent et Chargé de recherche à l'Université de Genève, pour l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de mes recherches.

Je remercie le docteur R. GRAUER, Privat-Docent à l'Université de Zurich et chef du groupe "Metallchemie" au Centre de Recherches d'Alusuisse à Neuhausen, qui a très aimablement accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Ma reconnaissance va enfin à tous mes camarades de laboratoire et à tous les membres du personnel administratif et technique qui ont collaboré à ce travail.

A MA FEMME

1.- INTRODUCTION

1.1.- La cryolithe

1.1.1.- Structure de la cryolithe

1.1.2.- Caractéristiques de la cryolithe

1.1.3.- Diagramme NaF-AlF_3

1.2.- Le tantale

1.2.1.- Caractéristiques du tantale

1.2.2.- Oxyde de tantale

1.3.- Analyse thermique différentielle

1.3.1.- Introduction théorique

1.3.2.- Appareillage

1.3.2.1.- Four

1.3.2.2.- Porte échantillon

1.3.2.3.- Dispositif analyseur et circuit de mesure

1.3.2.4.- Programmation de la température

1.3.3.- Analyse thermique bidifférentielle

2.- PARTIE EXPERIMENTALE

2.1.- Purification de la cryolithe par fusion de zone

2.2.- Détermination quantitative du ΔH de transformation
allotropique de Na_3AlF_6 à 563°C par A.T.D.

2.3.- Etude du diagramme $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Ta}_2\text{O}_5$

2.3.1.- Préparation et mise en place des échantillons

2.3.2.- Tableau des résultats d'A.T.D. du système cryolithe-
 Ta_2O_5 et discussion

2.4.- Etude des réactions entre Na_3AlF_6 resp. NaF et Ta_2O_5

2.4.1.- Appareillage

2.4.2.- Mode opératoire

2.4.3.- Résultats et discussion

2.4.4.- Calcul thermodynamique des réactions proposées

- 2.4.4.1.- Etablissement des courbes $\Delta H_f^0 \text{ NaTaO}_3$ et $\Delta G_f^0 \text{ NaTaO}_3$ en fonction de la température
- 2.4.4.2.- Calcul du $\Delta G_{1000^\circ\text{C}}^0$ des réactions proposées conduisant à la formation de NaTaO_3
- 2.4.5.- Comparaison du comportement à la distillation des mélanges de cryolithe avec divers oxydes; discussion
- 2.5.- Etude du diagramme $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaTaO}_3$
 - 2.5.1.- Caractéristiques de NaTaO_3
 - 2.5.2.- Synthèse de NaTaO_3
 - 2.5.3.- Diagramme partiel de phases du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaTaO}_3$
 - 2.5.3.1.- Tableau des résultats d'ATD et d'AT bidifférentielle du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaTaO}_3$
 - 2.5.4.- Etude à la microsonde électronique du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaTaO}_3$

3.- ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE DE L'ELECTRODEPOSITION DU TANTALE A PARTIR DE SOLUTIONS CRYOLITHIQUES DE Ta_2O_5 et NaTaO_3 à 1000°C

- 3.1.- Appareillage
 - 3.1.1.- Four et cellule d'électrolyse
 - 3.1.2.- Electrodes
- 3.2.- La chronopotentiométrie
 - 3.2.1.- Introduction théorique
 - 3.2.2.- Influence de la forme cylindrique de l'électrode indicatrice sur les mesures chronopotentiométriques
 - 3.2.3.- Appareillage
- 3.3.- Partie expérimentale
 - 3.3.1.- Mesure de la capacité de la double couche C_d
 - 3.3.2.- Essais préliminaires
 - 3.3.2.1.- Etude chronopotentiométrique de la cryolithe
 - 3.3.2.2.- Elimination des impuretés contenues dans la cryolithe

- 3.3.3.- Résultats de l'étude chronopotentiométrique de solutions de Ta_2O_5 dans la cryolithe fondue à $1000^{\circ}C$
- 3.3.4.- Calcul du nombre d'électrons échangés
- 3.3.5.- Tableau des mesures chronopotentiométriques pour quatre concentrations en ions tantale
- 3.3.6.- Chronopotentiométrie inverse
- 3.3.7.- Mesures avec une cathode en tantale
- 3.3.8.- Résultats de l'étude chronopotentiométrique de solutions de $NaTaO_3$ dans la cryolithe fondue à $1000^{\circ}C$
- 3.3.9.- Discussion, comparaison avec d'autres travaux

4.- CONCLUSIONS

1.- INTRODUCTION

La cryolithe est bien connue pour sa qualité de solvant d'un grand nombre d'oxydes. Elle reste, grâce à cette propriété, le principal milieu pour la fabrication de l'aluminium malgré de nombreux problèmes écologiques et techniques. L'agressivité de la cryolithe fondue au contact des métaux et des oxydes, son point de fusion élevé (1011°C ⁽¹⁾), sa tendance à la sublimation et son augmentation de volume à la fusion rendent son étude technologiquement difficile.

Le tantale, métal de transition de la colonne V n'est pas noble, mais il est particulièrement bien protégé de la corrosion par une couche d'oxyde compacte et bien adhérente. Son utilisation est en constante augmentation grâce notamment à sa haute résistance aux acides, à sa température de fusion très élevée et à sa bonne tolérance par le corps humain.

Dans ses gisements naturels (tantalite, colombite), la tantale se trouve toujours associé au niobium. La grande similitude de ces deux éléments rend leur séparation difficile. Elle est cependant indispensable pour les utilisations de ces deux métaux telles que la fabrication de condensateurs en tantale et la mise en valeur des qualités de perméabilité neutronique du niobium dans les réacteurs nucléaires.

Il a été montré dans ce laboratoire, lors de travaux antérieurs (2 et 2 bis), d'une part que par électrolyse des solutions cryolithiques de Ta_2O_5 , de Nb_2O_5 et de V_2O_5 on obtient, dans un bon état de pureté, les métaux de l'oxyde et, d'autre part, que dans une solution contenant simultanément les pentoxydes de Ta et de Nb, il est possible de séparer presque complètement ces deux métaux par électrolyse.

L'objet du présent travail est l'étude du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ dans le but de mieux connaître la structure de ce milieu et d'apporter des informations nouvelles aux mécanismes électrochimiques aboutissant à la formation de Ta métallique à la cathode.

Ce travail comprend deux parties principales :

- 1) détermination du diagramme $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ et l'étude des réactions d'oxydes avec la cryolithe, notamment de Ta_2O_5 qui a abouti à la détermination du diagramme $\text{NaTaO}_3 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$
- 2) l'étude par des méthodes électrochimiques cinétiques et principalement par chronopotentiométrie simple et inverse des mécanismes à la cathode.

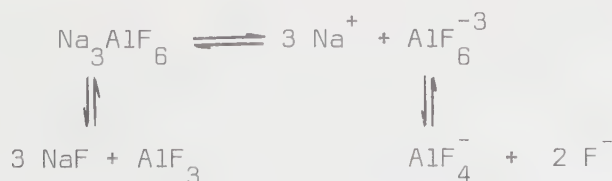
1.1.- La cryolithe

La cryolithe est un fluoroaluminate de formule Na_3AlF_6 . Elle est utilisée principalement comme solvant de l'alumine pour l'électrolyse de l'aluminium. Le principal gisement de la cryolithe naturelle se trouve au Groenland; elle peut également être préparée par synthèse.

1.1.1.- Structure de la cryolithe

A température ambiante, la cryolithe a une structure monoclinique [forme β]. Elle subit à 565°C une transformation polymorphique énantiotrope et devient cubique [forme α] par déplacement des ions sodium. Cette transformation entraîne une diminution de sa densité.

Les ions AlF_6^{-3} sont octaédriques et liés entre eux par des ions Na^+ . Lors de la fusion, les octaèdres se transforment en tétraèdres avec formation d'ions AlF_4^- (3). A l'état liquide, la cryolithe peut être considérée comme totalement dissociée (4). Cette dissociation entraîne une augmentation de volume de 20 % et se ferait principalement selon les schémas suivants (4 et 5)



Ces deux mécanismes sont en bon accord avec les valeurs thermodynamiques et les résultats spectroscopiques Laser-Raman de Solomons [6]. Le coefficient de dissociation de AlF_6^{-3} serait compris entre 0,6 et 0,8. La presque totalité du transport du courant dans la cryolithe fondue se fait par les ions Na^+ [7].

1.1.2.- Caractéristiques de la cryolithe

Poids molec 209,94

Température de fusion 1009,2 à 1011,5 [16 et 1]

Température de transformation $\beta-\alpha$ 565°C [8]

ΔG^0 de transformation $\beta-\alpha$ 2,22 kcal/mole [9]

Pression de vapeur à l'état liquide [1009°C] 1,9 mmHg [9]

Conductibilité à l'état liquide [1009°C] 2,82 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [9]

Densité :	monoclinique	25°C	2,97 gr/cc	[9]
	cubique	560	2,77	[9]
	solide	1009	2,62	[9]
	liquide	1009	2,09	[9]

1.1.3.- Diagramme NaF-AlF₃

Le diagramme d'équilibre établi par Ginsberg [10] en 1967 résume nos connaissances actuelles dans ce domaine. Fig. 2

La cryolithe, de composition bien définie (25 % mole d' AlF_3 , 40 % poids), correspond à un maximum du liquidus [1009°C].

La chiolithe ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) a un point de fusion incongruent à 737°C. Elle se décompose en cryolithe solide et en solution liquide.

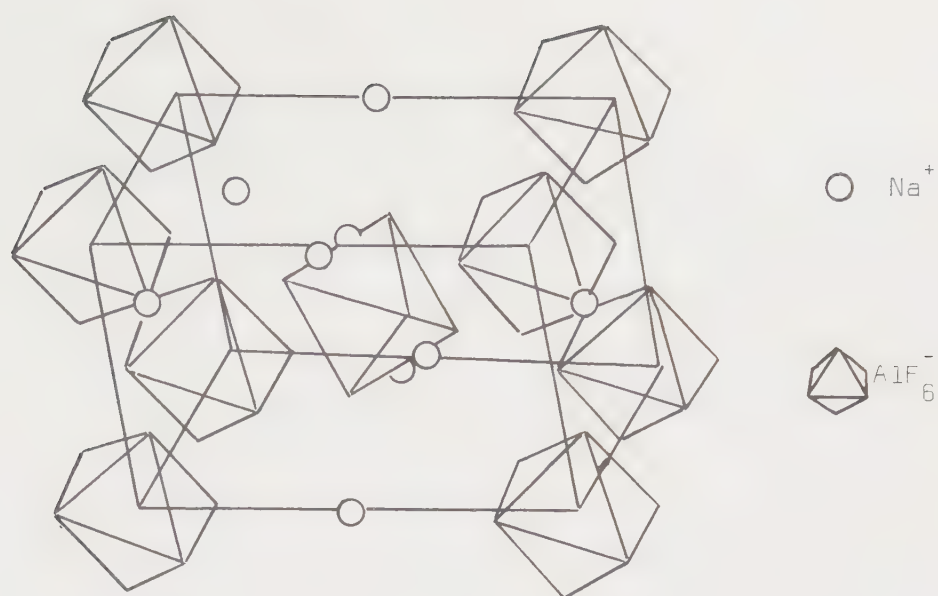


Fig. 1 Structure de la cryolithe (9)

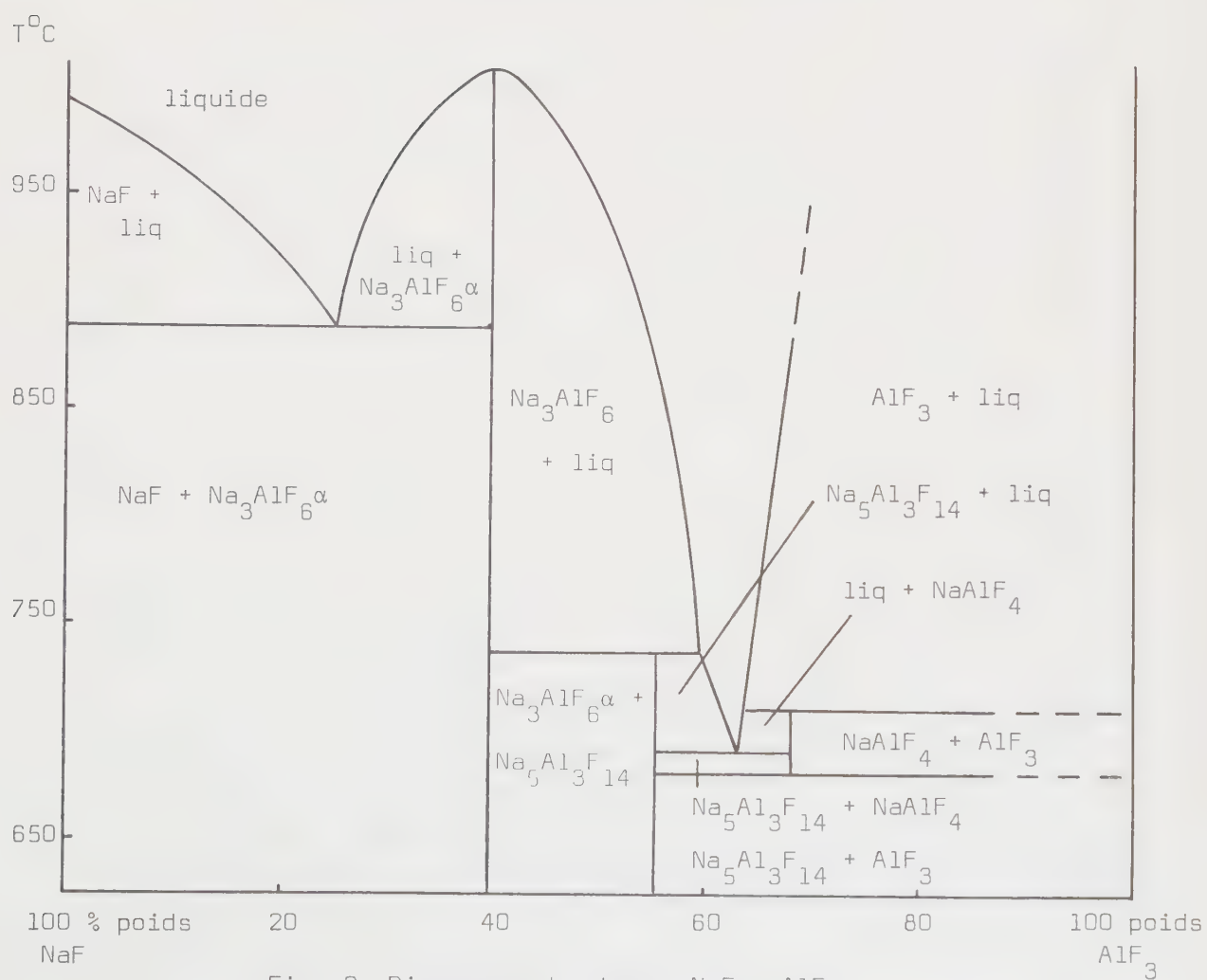


Fig. 2 Diagramme de phases NaF - AlF_3

1.2.- Le tantale

Découvert en 1801 par Hatchett [11], le tantale fut utilisé pour la première fois comme filament de lampe par W. von Bolton en 1905 [12]. En 1922, Balke obtient par électrolyse de Ta_2O_5 dissous dans K_2TaF_7 le métal sur une cathode de graphite.

Les principaux domaines d'utilisation du tantale sont :

- en chimie, comme matériau pour sa grande résistance aux acides forts et son point de fusion très élevé
- électronique, pour la fabrication de condensateurs
- médecine, pour sa bonne tolérance par les tissus organiques.

Dans la nature, le tantale se trouve sous forme d'oxydes complexes tels que la tantalite et la colombite $(Fe/Mn)(Nb/Ta)O_6$

1.2.1.- Caractéristiques du tantale

Poids moléculaire	180,95
Densité	16,65 gr/cc
Point de fusion	2996°C
Point d'ébullition	5427 $\pm$ 100°C
résistivité à 1000°C	54 Ω .cm
structure	cubique centré

1.2.2.- Oxyde de tantale

Le pentoxyde de tantale $[Ta_2O_5]$ est un solide blanc de structure orthorhombique. C'est le produit final de l'oxydation du tantale et son seul oxyde bien caractérisé.

La forme β - orthorhombique stable jusqu'à $1360 \pm 5^\circ C$ se transforme très lentement à cette température en une structure α -tétragonale. [13] Sa densité est comprise entre 7,3 et 8,2 gr/cc.

Le tantale, comme l'aluminium, peut être recouvert par anodisation d'une couche d'oxyde qui le protège dans certains milieux de la corrosion.

1.3.- Analyse thermique différentielle

1.3.1.- Introduction théorique

Appliquée pour la première fois par Le Châtelier en 1887 [14], l'analyse thermique différentielle (A.T.D.), après une assez longue période de stagnation, connaît un important développement depuis une vingtaine d'années.

Le principe en est très simple : on place l'échantillon étudié ainsi qu'une référence n'ayant elle aucun phénomène thermique dans le domaine de température considéré dans une enceinte où l'on peut faire varier aussi linéairement que possible la température en fonction du temps. On enregistre simultanément, d'une part la différence de température entre l'échantillon et la référence et, d'autre part, la température de la référence en fonction du temps. Les écarts de la première courbe avec la ligne de base correspondent aux phénomènes thermiques, normalement exothermiques lorsqu'on procède par refroidissement et endothermiques par chauffage. Il s'agit, dans la règle, de changements d'état ou de structure du système étudié. On peut observer que la surface des pics est une mesure de l'enthalpie du phénomène; il est cependant nécessaire, pour déterminer ces caractéristiques, de procéder à un étalonnage avec des substances dont l'enthalpie de changement d'état est connue, à une température proche de celle du corps étudié. (c.f. 2.2.)

Les développements récents de l'A.T.D. ont rendu cette méthode très sensible même en utilisant de très petites quantités de la substance considérée.

Le schéma suivant (fig. 3) compare l'analyse thermique ordinaire avec l'A.T.D. lorsque l'on procède par chauffage. En général, on établit simultanément à la courbe d'A.T.D. une courbe de température en fonction du temps, non représentée sur le graphique, qui permet de repérer les températures auxquelles les phénomènes ont lieu. L'A.T.D. étant une méthode dynamique, la définition des températures reste assez arbitraire.

Pour nos mesures, nous avons choisi l'intersection de la ligne de base avec la tangente de la branche ascendante de la courbe (point A sur le graphique) pour le début du phénomène thermique, puis nous avons considéré que le point B en représentait la fin. La partie B-C de la courbe est le retour à l'équilibre entre l'échantillon et la référence.

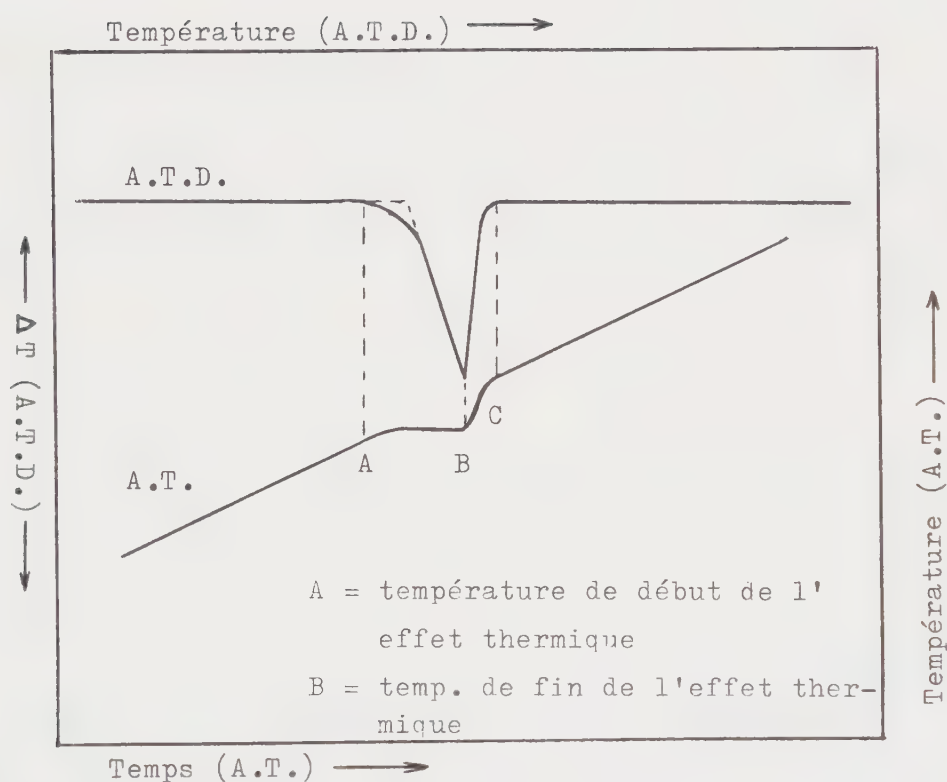


Fig. 3 Comparaison entre analyse thermique simple et A.T.D.

1.3.2.- Appareillage (fig. 4)

1.3.2.1.- Four

Nous avons utilisé un four vertical; il est constitué d'un tube en pyrostéa chauffé par douze spires de Kanthal A montées en parallèle. Sa température maximale est de 1250°C pour une puissance de 1,5 kW. Sa disposition permet une alimentation en basse tension (30 V), ce qui réduit les risques de perturbations dans le circuit de mesure par des forces électromotrices parasites. Le four a été construit de façon à ce que l'enceinte contenant l'échantillon et la référence soit aussi isotherme que possible, c'est-à-dire que ΔT soit pratiquement nul en l'absence d'effet thermique de l'échantillon. Pour réaliser une bonne thermostatisation, nous avons fixé sur la partie extérieure du four un serpentin pour la circulation d'eau. Le four est supporté par une plateforme en laiton permettant le réglage de sa position et de son inclinaison par rapport au tube porte-échantillon.

1.3.2.2.- Porte-échantillon

La pression de vapeur de la cryolithe fondue étant supérieure à 1 mm Hg à 1000°C et la composition de la phase vapeur étant différente de celle de la phase liquide, les résultats sont faussés comme J.J. Duruz l'a montré (8).

Tous nos essais ont donc été effectués dans des creusets en nickel scellés à l'arc électrique sous atmosphère d'argon. (Fig. 5). Leur poids est de 600 mg et ils peuvent contenir 50 mg de cryolithe. La substance à analyser est séparée de la soudure du thermocouple par une paroi très mince.

Nous avons utilisé l'alumine comme substance de référence dont une quantité à peu près égale à celle de l'échantillon a été mise dans un creuset identique au précédent. On a ainsi réalisé deux systèmes à propriétés thermiques très proches. C'est ainsi que le point de Curie du

nickel à 670°K est parfaitement compensé et que les écarts avec la ligne de base sont dus uniquement aux effets thermiques de l'échantillon.

L'étalonnage des thermocouples est réalisé par les points de fusion des trois métaux suivants contenus dans des creusets en graphite

antimoine	$630,7^{\circ}\text{C}$
argent	$961,9$
or	$1064,0$

Les thermocouples sont en outre contrôlés régulièrement à la température de fusion de NaCl puriss ($800,6^{\circ}\text{C}$).

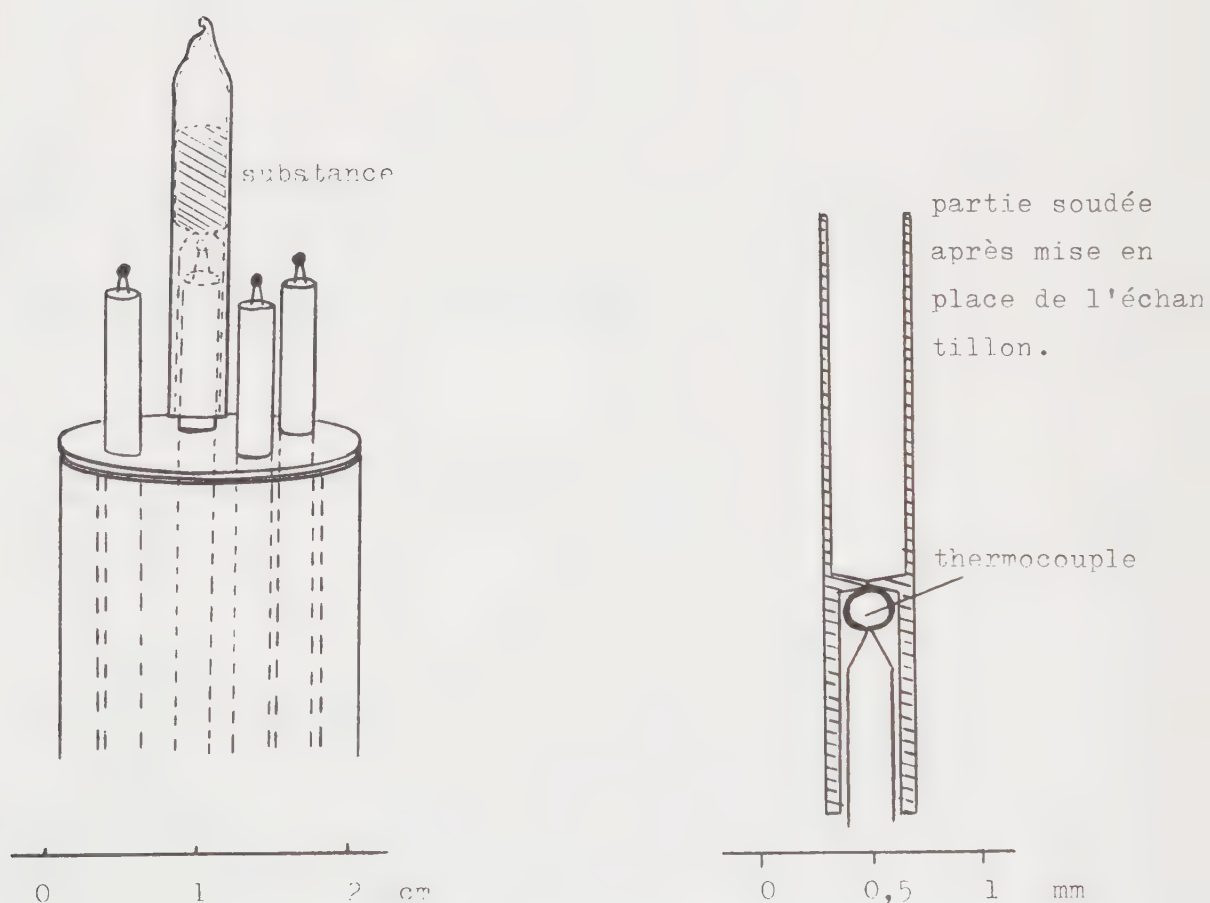
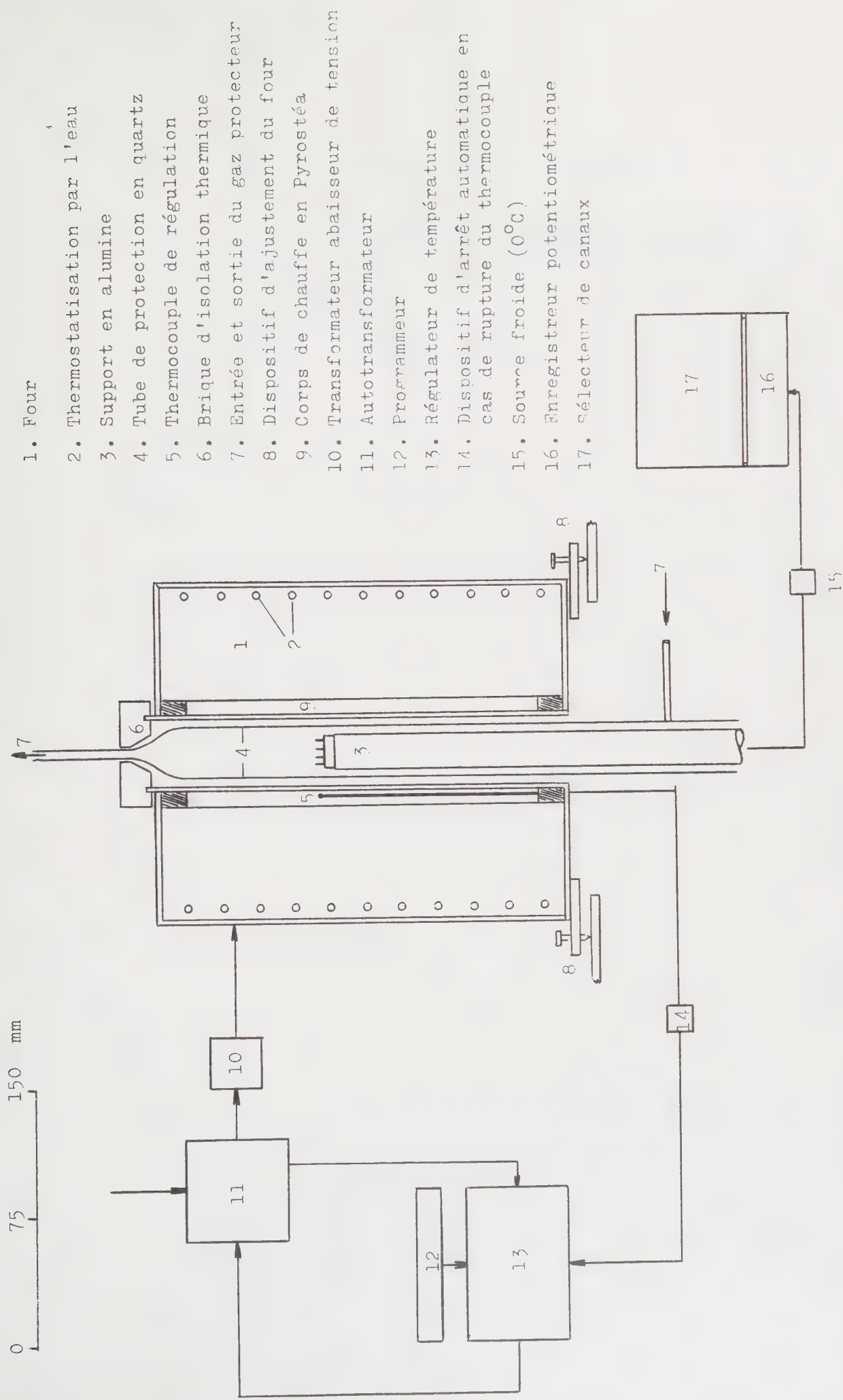


Fig.5 Partie supérieure du dispositif analyseur et porte échantillon en nickel.



1. Four
2. Thermostatisation par l'eau
3. Support en alumine
4. Tube de protection en quartz
5. Thermocouple de régulation
6. Brique d'isolation thermique
7. Entrée et sortie du gaz protecteur
8. Dispositif d'ajustement du four
9. Corps de chauffe en Pyrosta
10. Transformateur abaisseur de tension
11. Autotransformateur
12. Programmeur
13. Régulateur de température
14. Dispositif d'arrêt automatique en cas de rupture du thermocouple
15. Source froide (0°C)
16. Enregistreur potentiométrique
17. sélecteur de canaux

Fig. 4 Schéma général de l'appareil d'A.T.D.

1.3.2.3.- Dispositif analyseur et circuit de mesure

Le dispositif analyseur est constitué d'un tube d'alumine de 20 mm de diamètre et de 350 mm de longueur à l'intérieur duquel passent quatre thermocouples Pt/Pt-Rh_{10%} de 0,3 mm de diamètre placés dans une gaine d'alumine et guidés par une pièce de centrage percée de quatre trous. Ce dispositif est placé à l'intérieur d'un tube en quartz, ce qui permet le travail en atmosphère contrôlée. Pour les études sous vide, le quartz est remplacé par un tube en pyrostéa. Une mise en place soignée du dispositif analyseur à l'intérieur du four permet d'obtenir une symétrie thermique des quatre thermocouples à 0,1°C près. Les soudures des thermocouples sont obtenues par fusion au chalumeau oxy-acétylénique de telle sorte que les petites boules formées aient un diamètre d'environ 1,2 mm. Un des thermocouples, fixé sur un creuset de nickel, indique la température de l'enceinte, les trois autres, montés en opposition par rapport à la référence, permettent la mesure simultanée du ΔT de trois échantillons.

L'enregistrement de la température et des trois ΔT en fonction du temps se fait par l'intermédiaire d'un sélecteur à quatre canaux et d'un enregistreur Kipp et Zonen (type micrographe B D 5) à décalage automatique du zéro. La sensibilité maximale est de 1,4 V/cm (0,1°C/cm).

1.3.2.4.- Programmation de la température

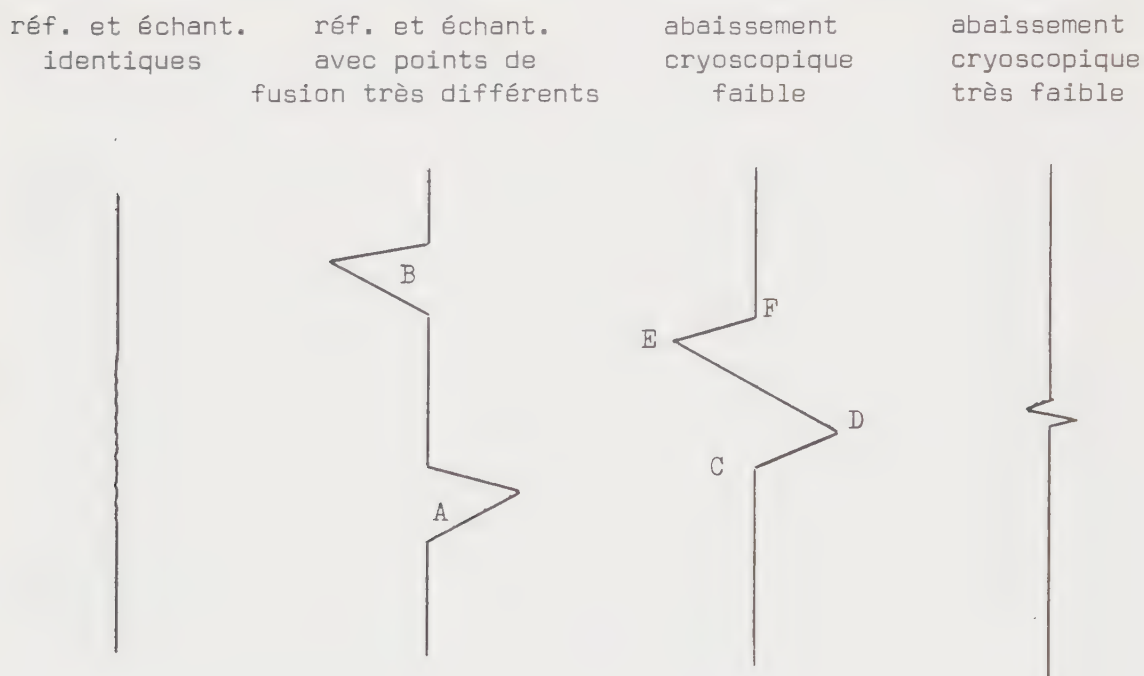
Le programme de chauffe du four est un paramètre très important, influençant fortement la place et la forme des pics. Les vitesses de chauffage que nous avons utilisées ont varié de 1 à 10°C/min.

La programmation linéaire de la température de notre four se fait au moyen d'un programmeur Philips PR 2211 (0,5 à 15°C/min) commandant un auto-transformateur Variac H 10 par l'intermédiaire d'un régulateur Philips PR 2210 à action proportionnelle. La prise de température du four s'effectue au moyen d'un couple thermoélectrique Pt/Pt-Rh_{10%} placé à l'intérieur d'une des spires de chauffage.

1.3.3.- Analyse thermique bidifférentielle

Cette méthode d'analyse est généralement utilisée pour le contrôle industriel de la pureté d'un produit. On utilise comme référence le corps pur qui sert alors d'élément de comparaison pour le même corps mais contenant des impuretés. Cette méthode très sensible permet la mise en évidence d'effets thermiques très faibles de l'échantillon mais nécessite une très bonne isothermie de l'enceinte et une identité aussi parfaite que possible entre les creusets et leurs thermocouples. Elle nous a permis de déceler des abaissements cryoscopiques très faibles.

Exemples de résultats théoriques d'A.T.D. bidifférentielle



- A. fusion de l'échantillon
- B. fusion de la référence
- C. début de fusion de l'échantillon
- D. l'effet de la fusion de la référence commence à compenser l'effet de la fusion de l'échantillon
- E. la fusion de l'échantillon est terminée
- F. la fusion de la référence est terminée.

2.- PARTIE EXPERIMENTALE

2.1.- Purification de la cryolithe par fusion de zone (zone melting)

Les faibles valeurs de solubilité de Ta_2O_5 dans la cryolithe ($0,38 \pm 3\%$ poids à $1000^\circ C$ selon Rolin [15]) et l'influence de petites quantités d'impuretés sur le comportement de la cryolithe nous ont amenés à purifier ce solvant par la méthode de fusion de zone. Cette technique a été utilisée pour la première fois pour la cryolithe par Monnier et Toïa [16] puis ultérieurement modifiée par Verdan [17]. L'une des plus importantes difficultés rencontrées est dans le choix du récipient contenant la cryolithe. On sait en effet combien celle-ci est agressive envers la plupart des matériaux; en outre, si l'on opère en nacelle ouverte, la composition de la cryolithe change parce que la phase vapeur est plus riche en AlF_3 que la cryolithe. On est donc obligé d'opérer en tube fermé et l'on s'achoppe alors aux problèmes difficiles du transfert de matière dans ce tube au cours de l'opération avec tous les inconvénients qui en résultent : pression, déformation du tube, coulages etc... C'est ainsi qu'en dépit d'une bonne tenue du nickel et du fer à la cryolithe en absence d'oxygène, il a fallu abandonner ces métaux pour des tubes de graphite dense (7% porosité) qui nous ont permis une bonne purification.

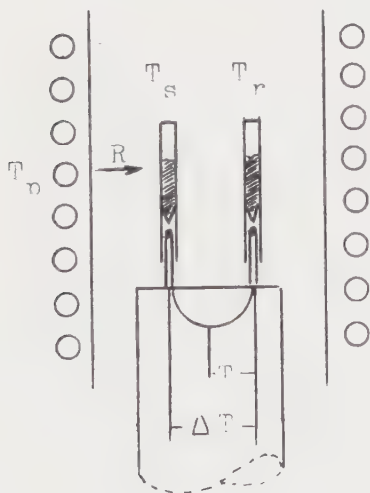
Nous avons utilisé la méthode mise au point dans notre laboratoire [16], ainsi le produit obtenu, à partir de morceaux choisis de cryolithe naturelle du Groenland, a un point de fusion de 1009°C et sera utilisé pour toutes nos mesures physicochimiques.

La figure 6 représente le dispositif de Z.M. que nous avons utilisé.

2.2.- Détermination quantitative du ΔH de transformation allotropique de la cryolithe à 563°C par A.T.D.

La détermination des grandeurs calorimétriques (ΔH , C_p etc...) par A.T.D. devient de plus en plus courante. Cependant, le facteur de proportionnalité entre la surface A.T.D. mesuré en $\mu\text{V}\cdot\text{sec}$ et les millicalories correspondantes, varie avec la température ce qui nécessite un étalonnage préalable dans le domaine de température du pic étudié

Soit le schéma suivant



T_p = température programmée du four

T_s = température de l'échantillon

T_r = température de la référence

R = résistance thermique du gaz ou du matériau situé entre le four et la tête de mesure

Le flux de chaleur (dq) transmis par unité de temps peut être représenté par l'équation (1).

$$\frac{dq}{dt} = \frac{(T_2 - T_1)}{R} \quad (1) \quad R = \left[\frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}}{\text{mcal}} \right]$$

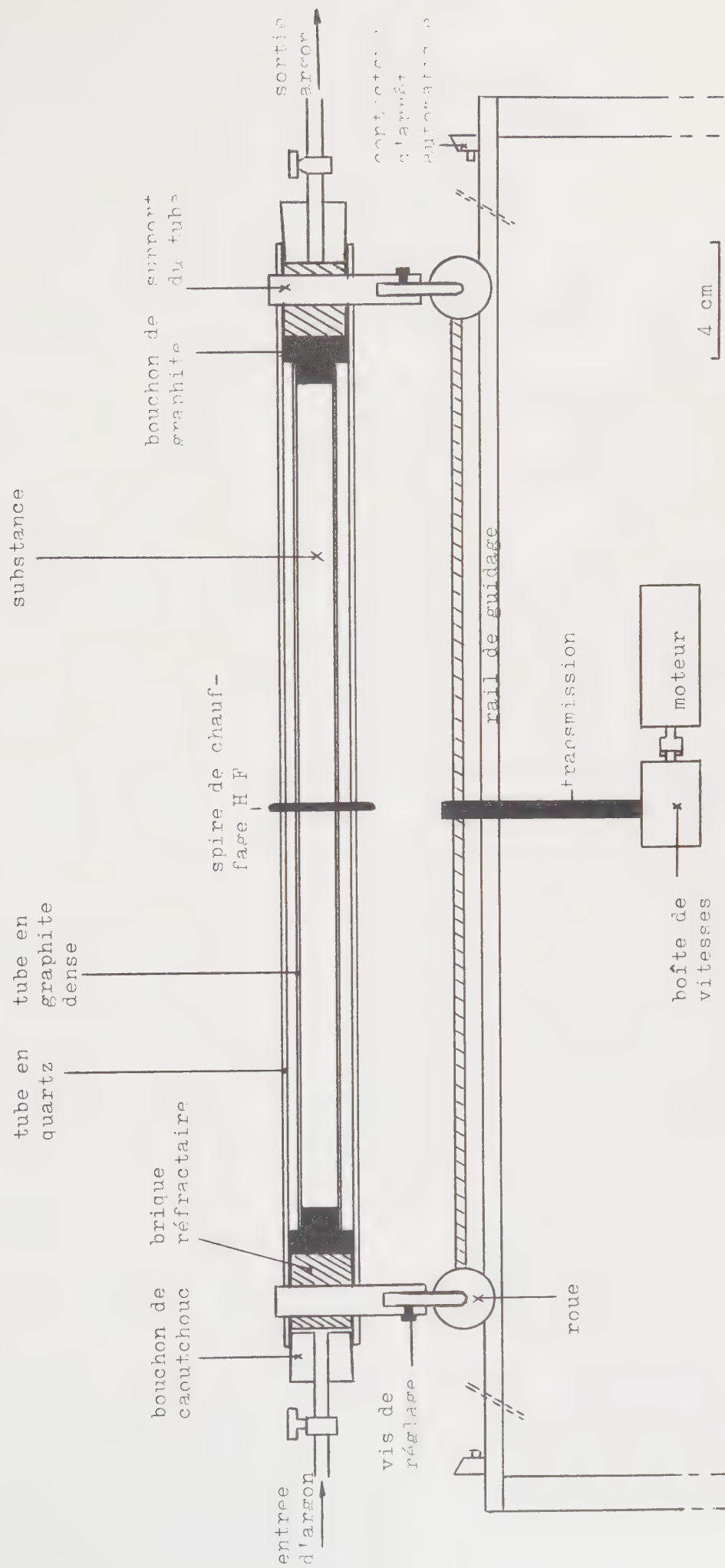


Fig. 6. Appareil de fusion de zone

pour l'échantillon :
$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_s = \frac{1}{R} (T_p - T_s)$$

pour la référence :
$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_r = \frac{1}{R} (T_p - T_r)$$

Le flux de chaleur résultant, échangé entre l'échantillon et son thermocouple sera donc égal à :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_s - \left(\frac{dq}{dt}\right)_r = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{R} (T_s - T_r)$$

où dh est la variation d'enthalpie de l'échantillon

$$T_s - T_r = \Delta T \rightarrow \frac{dh}{dt} = -\frac{1}{R} \Delta T \quad (2)$$

ΔT peut être transformé en μV en introduisant la sensibilité du thermocouple $S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \frac{\mu V}{^\circ C} \rightarrow \Delta T = \frac{\Delta U}{S}$

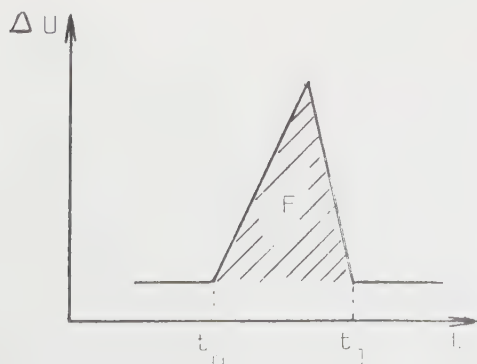
l'équation (2) devient :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{-\Delta U}{R S}$$

Par définition, le produit $R \cdot S$ est égal à E , E étant la sensibilité calorimétrique exprimée en $\left[\frac{\mu V \cdot \text{sec}}{\text{mcal}}\right]$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{-\Delta U}{E} \quad (3)$$

Pour un pic obtenu en ATD, la surface $F = \int_{t_0}^{t_1} \Delta U dt$



$$\int_{t_0}^{t_1} \frac{dh}{dt} dt = \Delta H_{t_0}^{t_1} \quad (4)$$

les équations (3) et (4) donnent : $\Delta H_{t_0}^{t_1} = \frac{1}{E} \int_{t_0}^{t_1} \Delta U dt = \frac{F}{E}$

$$\Delta H = \frac{F}{E(T)} \quad \text{car } E \text{ varie avec la température}$$

Partie expérimentale

Trois échantillons sont analysés par ATD simultanément avec une référence en alumine.

Les deux premiers échantillons (PbCl_2 et K_2SO_4) serviront à déterminer la courbe d'étalonnage $E = f(T)$ et le troisième est Na_3AlF_6 dont on veut déterminer le ΔH de transformation $\alpha - \beta$

Les conditions expérimentales et les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau suivant. Les surfaces des pics sont mesurées par pesée. Le ΔH de transformation $\alpha - \beta$ de la cryolithe ainsi déterminé est de 2,12 kcal/mole, valeur très proche de celle trouvée dans la littérature : 2,16 (18). Il faut remarquer que l'ATD simultanée de quatre échantillons est très favorable pour les mesures quantitatives.

Tableau des résultats d'ATD quantitative

produit	E _w mg	T °C	ΔH ⁰ trans (litt) kcal/mole	ΔH' mcal/mg	PM	surface du pic μV sec	E μV sec mcal	ΔH ⁰ calculé kcal/mole
PbCl ₂	51,39	498	5,8 (fusion)	1072,2	278	1694	1,58	
254	48,50	585	2,14 (trans.)	596,5	174	668	1,12	
3041F 6	49,58	563	2,16 (ref)		210	614	(1,23)	2,12

taux de chauffage

:

4,5⁰C/min

vitesse du papier

:

2 mm/min

sensibilité ATD

:

50 μV

thermocouple

:

Pt-PtRh(10 %)

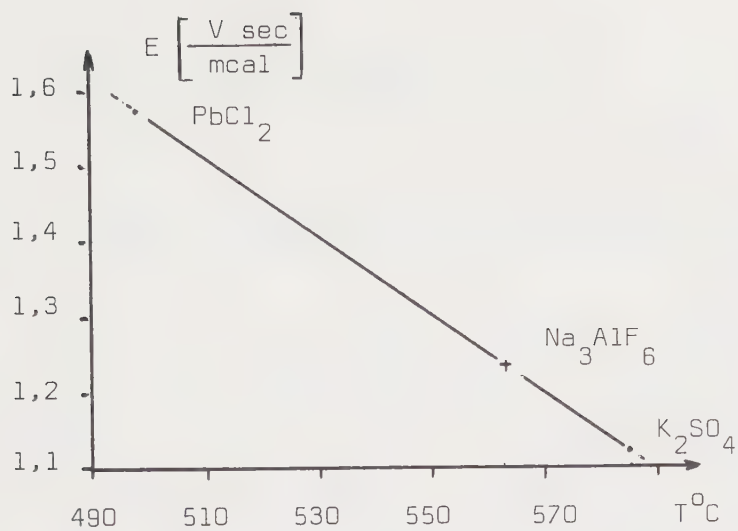
E_w

:

masse de l'échantillon en mg

creuset de Ni ouvert (0,600 gr)

référence Al₂O₃ 50 mg



Courbe d'étalonnage $E = f(T)$

2.3.- Etude du diagramme $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Ta}_2\text{O}_5$

2.3.1.- Préparation et mise en place des échantillons

Le mélange des constituants des échantillons pour l'A.T.D. se fait directement dans les creusets en nickel à partir de cryolithe purifiée et d'oxyde de tantale Fluka puriss, de telle manière que le poids total soit de 50 mg. Les creusets sont alors soudés à l'arc électrique sous atmosphère d'argon pour éviter l'attaque des parois intérieures du nickel par l'oxygène de l'air emprisonné dans le creuset.

Lors du chauffage, la pression calculée à l'intérieur du creuset est d'environ quatre atm. à 1000°C.

Les creusets ainsi scellés sont placés dans le dispositif analyseur, chauffés à 1020°C et maintenus à cette température pendant ½ heure pour permettre une bonne homogénéisation du mélange. La tête du thermoanalyseur comprend quatre creusets, trois échantillons différents et Al_2O_3 dans le quatrième comme référence.

Pour les très faibles teneurs en Ta_2O_5 , on a augmenté la précision des mesures en utilisant l'une ou l'autre des techniques suivantes :

- a) analyse thermique bidifférentielle
- b) remplacement d'un des échantillons par le corps pur
- c) utilisation d'un échantillon commun à plusieurs séries de mesures

Des essais préliminaires ont permis de déterminer la vitesse de chauffage optimum, elle est de trois degrés/minute.

Nous avons répété les thermogrammes de chauffage jusqu'à ce qu'ils soient parfaitement reproductibles. Nous avons également effectué quelques thermogrammes par refroidissement; en dépit des phénomènes de surfusion souvent assez importants (de 15 à 20°C pour la cryolithe), ces courbes permettent souvent de discerner deux pics confondus dans les thermogrammes de chauffage.

Le domaine étudié du diagramme $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Ta}_2\text{O}_5$ s'étend de 0 à 30 % mole de Ta_2O_5

2.3.2.- Tableau des résultats d'A.T.D. du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Ta}_2\text{O}_5$ et discussion

% mole Ta_2O_5	Températures des pics en °C						
	A	B	C	D	E	F	G
0	1009					563	
0,15	1000					561	
0,3	1000					560	
0,5	1000					560	
0,7	998	990				560	
1	998	991				559	
2	999	992				559	
3	998	992				557	
4	999	991,5				557	
5	998	991,5	983,5		734	557	551
6	998	991,5	984		734	557	551
7	997	991,5	984		734	557	551
8		991	983,5	973	734	557	551
9		991	983	973	734	557	551
10		991	983,5	973	734	557	551
12		991	983	973	734	557	551
14		991	983	973	734	557	551
15		991	983	973	734	557	551
16		990	982,5	973	734	557	551
18		990	982,5	973	734	557	551
19			982,5	973	734	557	551
20			982	973	734	557	551
25			982	973	734	557	551
30			982	973	734	557	551

Nous avons rencontré beaucoup de difficultés à établir ce diagramme. Le tableau ci-dessus comprend les valeurs après une certaine stabilisation des échantillons. En effet, les thermogrammes évoluaient par chauffage successifs : certains pics apparaissent puis croissent, passent par un maximum puis diminuent pour disparaître et faire place à de nouveaux pics. Il s'agit notamment des pics A,B,C et D. En effet, lorsqu'on a affaire à un système binaire constitué de deux composés, il ne se comporte comme un binaire que si ces deux composés sont suffisamment stables et ne réagissent d'une façon notable entre eux; il s'agit en réalité d'une coupe à travers un système ternaire $\text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ ou même probablement plus compliqué par suite du grand nombre de réactions possibles entre ces trois constituants, en particulier entre NaF et Ta_2O_5 . C'est pourquoi nous avons renoncé à établir ce diagramme.

On peut ressortir du tableau des résultats les points suivants :

<u>Pic A</u>	c'est le point de fusion de la cryolithe et son abaissement pour des quantités croissantes de Ta_2O_5
<u>Pic B</u>	nous l'attribuons à l'eutectique $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ ou peut-être à un eutectique ternaire
<u>Pics C et D</u>	la constance de cette température en fonction de la quantité de Ta_2O_5 ajoutée, nous fait attribuer ces pics à des eutectiques ou à des transformations à température constante
<u>Pic E</u>	la température de ce pic correspond à celle de la fusion incongruente de la chiolithe $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (737°C (voir fig. 2) en cryolithe solide et en liquide enrichi en AlF_3 . Si cette attribution est correcte, cela signifierait une réaction préférentielle de NaF avec Ta_2O_5 .

Nous avons d'ailleurs étudié, comme on le verra dans le chapitre suivant, par d'autres méthodes les réactions possibles au sein du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$

2.4.- Etude des réactions entre Na_3AlF_6 , respectivement NaF et Ta_2O_5

Les difficultés qui se sont révélées insurmontables de déterminer le diagramme $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ doivent être attribuées au fait que ce système ne peut être considéré comme un pseudo-binaire. Il y a certainement des réactions importantes entre des deux composés et, dès lors, il s'agit d'un système beaucoup plus complexe. C'est d'ailleurs le risque que l'on court chaque fois que l'on cherche à établir des diagrammes binaires de deux composés, lorsque ceux-ci sont susceptibles de réagir ensemble, pour donner plusieurs produits. C'est pourquoi nous avons entrepris des essais de réaction entre ces corps.

2.4.1.- Appareillage

Le schéma général de l'appareil de réaction et de distillation est représenté à la figure 7. Le corps de chauffe est constitué d'un tube à trous en pyrostéa dans lesquels est montée une résistance en Kanthal A d'une puissance de 650 W. La température maximale de travail est de 1150°C ; elle est contrôlée par un thermocouple Chromel-Alumel dont la soudure chaude, protégée par une gaine de nickel, est en contact avec la nacelle de platine placée dans la zone isotherme du four. Le réacteur proprement dit est constitué d'un tube extérieur en isostéa (silicate de Mg et Zr), à l'intérieur duquel on a placé un tube en nickel pour protéger la céramique de la corrosion par la cryolithe. On opère soit dans une atmosphère inerte (argon) soit pour la distillation sous un vide de 10^{-3} torr que l'on obtient au moyen d'une pompe à palettes Alcatel et que l'on mesure par une jauge à ionisation Balzer Hi-Fi IMR 110. La plus grande

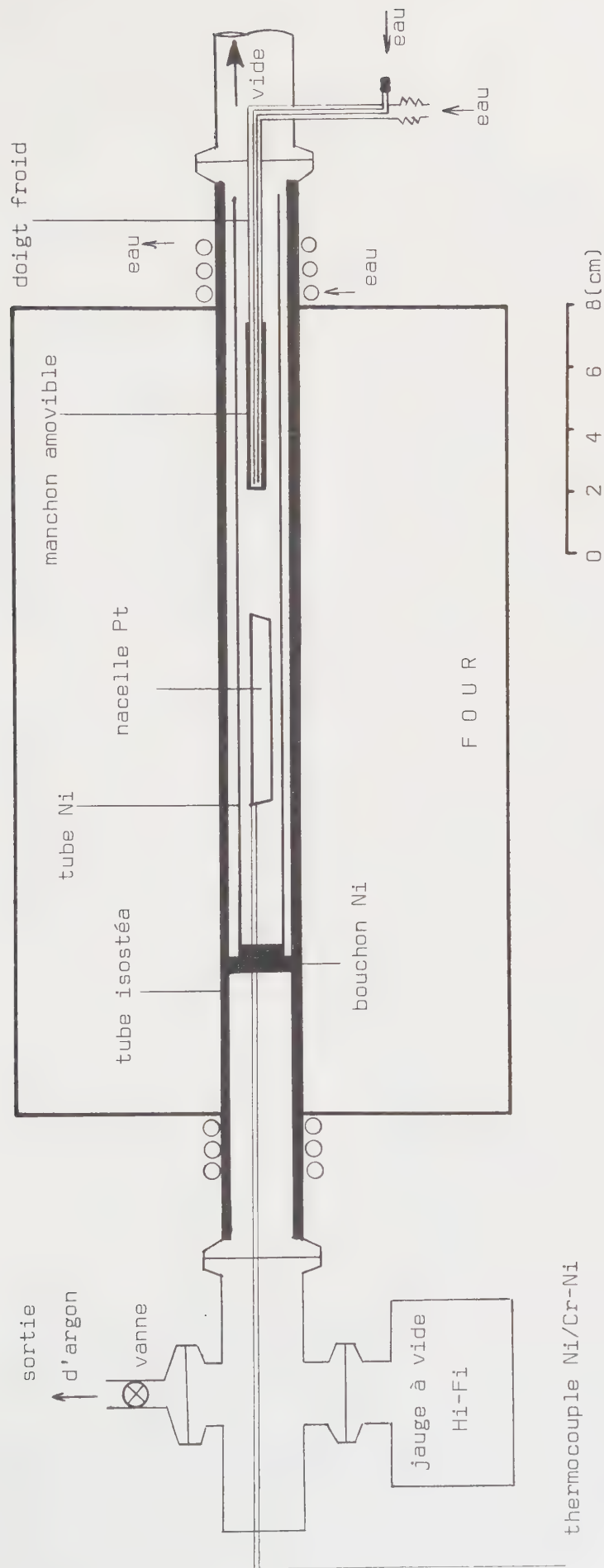


Fig. 7 Appareillage de distillation

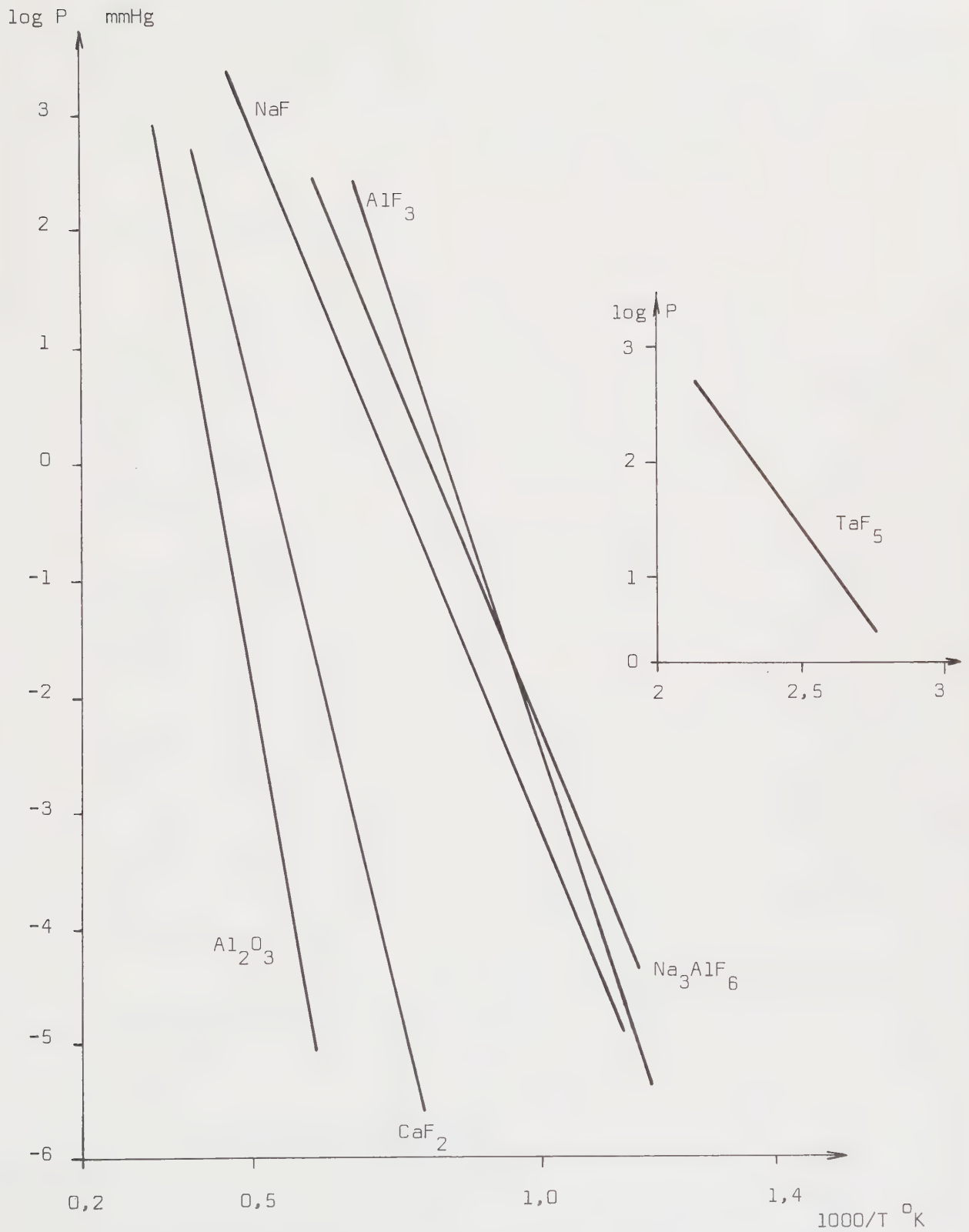


Fig. 8 Pressions de vapeur des divers constituants (19,20,21)

partie du distillat est condensée sur la surface d'un doigt refroidi à l'eau et recouvert d'un manchon amovible facilitant les manipulations pour la pesée. Une trappe à azote liquide, en aval du réacteur, recueille le distillat non retenu par le doigt.

2.4.2.- Mode opératoire

La nacelle en platine contenant les produits de réaction est introduite dans la partie isotherme du four et chauffée sous atmosphère inerte jusqu'à 1020°C suivant un programme particulier permettant d'éliminer les traces d'humidité sans hydrolyser la cryolithe : chauffage en deux heures jusqu'à 300°C , puis rapide jusqu'à la température de travail.

L'échantillon est maintenu à 1020°C pendant une demi-heure puis refroidi jusqu'à 500°C . Le vide est alors établi et la température portée à 1020°C pour la distillation; une baisse de pression nous informe de la fin de l'opération.

Le distillat condensé sur le doigt froid, le résidu contenu dans la nacelle de platine et le tube de nickel sont pesés puis analysés aux RX. Une partie du résidu est reprise à l'eau pour déterminer sa solubilité, le pH de cette solution et la nature des produits d'hydrolyse éventuellement formés. Les produits non condensables sur le doigt froid tels que HF, mais retenus dans la trappe refroidie à l'azote liquide, sont dosés également.

La figure 8 reproduit les pressions de vapeur des différents constituants des mélanges étudiés.

2.4.3.- Résultats et discussion

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

T °C	mélange initial			résidu		distillat		RX	pH
	Na ₃ AlF ₆	NaF	Ta ₂ O ₅	théo*	prat.	théo*	prat.	résidu	résidu
1020	1,000	-	0,1108	0,105	0,118	1,005	0,969	NaTaO ₃	6
1020	-	1,00	0,500	0,475	0,463	1,037	1,021	NaTaO ₃	6

Sans distillation Poids en gr.

T °C	mélange initial		résidu	RX	pH
	NaF	Ta ₂ O ₅			
980	0,1427	0,5001	0,6402	NaTaO ₃ + inc.	4
1000	0,0792	0,5000	0,5772	"	4
1020	0,0475	0,5000	0,5386	"	4

* calculé selon éq. 1

Il ressort de ce tableau les principaux points suivants :

1) Le résidu de la distillation de la masse de réaction entre Na₃AlF₆ et Ta₂O₅ est constitué uniquement de NaTaO₃; la quantité obtenue correspond quantitativement au poids théorique calculé de la réaction



à partir du Ta₂O₅ placé dans la nacelle

2) On obtient exactement les mêmes résultats que sous 1) pour une réaction entre NaF et Ta₂O₅

- 3) Lorsque la réaction entre Ta_2O_5 et NaF n'est pas suivie d'une distillation sous vide, la perte en poids du mélange réactionnel dépend de la température et de la durée de l'opération. Jusqu'à vers $980^{\circ}C$ la perte en poids reste très faible ce qui est en bon accord avec les pressions de vapeur des différents constituants. Lorsque l'opération est menée à température plus élevée (au-dessus de $1000^{\circ}C$) les pertes en poids, dues sans doute au départ de TaF_5 , deviennent évidemment plus importantes.
- 4) L'analyse aux RX de la masse de réaction précédente, obtenue pratiquement sans perte de poids, c'est-à-dire en dessous de $1000^{\circ}C$, indique très nettement la présence de $NaTaO_3$ et d'un autre composé qu'il n'a pas été possible d'identifier. Cette masse, reprise par l'eau, est légèrement acide (pH 4); si après ébullition prolongée, on filtre et calcine l'insoluble, on obtient la totalité du tantale, sous forme de Ta_2O_5 .
- 5) Le condensat de la distillation de la masse de réaction précédente comprend l'excès de NaF et le TaF_5 formé qui est en partie retenu sous forme de $NaTaF_6$ (identifié aux RX). On retrouve une partie du distillat dans la trappe à azote liquide.

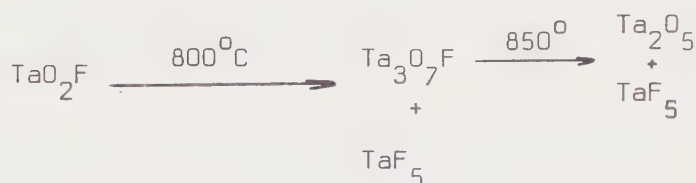
Pour la discussion, nous avons tenu compte des informations suivantes de la littérature :

Dans une étude sur la solubilité de Ta_2O_5 dans KF fondu, Ts'ui Ping-hsin (22) constate la transformation complète et sans perte de poids entre 650 et $800^{\circ}C$ des réactifs en $KTaO_3$ et $K_2TaO_2F_3$. Selon Konstantinov (23), la dissolution de Ta_2O_5 dans K_2TaF_7 aboutit à la formation du sel de Marignac ($Ta_2O_5 \cdot 2 K_2TaF_7$). De son côté Budova (24) dans une étude sur la solubilité de Nb_2O_5 dans différents fluorures, obtient d'une part $LiNbO_3$ et NbF_5 par la réaction entre LiF et Nb_2O_5 et, d'autre part, $NaNbO_3$ et NbF_5 par la réaction entre Na_3AlF_6

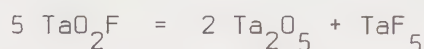
et Nb_2O_5 . Si l'on excepte le sel de Marignac, qui doit cependant être considéré comme un sel double, aucun des auteurs précédents n'observe la formation de composés oxyfluorés. Cependant Andersson (25) a obtenu le composé TaO_2F par réaction entre Ta_2O_5 et HF concentré selon l'équation



ce corps se décompose à la chaleur selon



globalement, on peut équilibrer de la manière suivante :



En tenant compte de ces informations, nous proposons l'interprétation suivante de nos résultats.

La réaction principale entre Na_3AlF_6 ou NaF et Ta_2O_5 est donc



L'analyse chimique et l'examen aux RX des produits confirment quantitativement cette équation. Il faut cependant relever ici un point très important; il s'agit de résultats après distillation de la masse de réaction. Il est bien évident que comme on élimine les produits volatils au fur et à mesure de leur formation, les équilibres se déplacent vers la formation des corps ayant les plus faibles pressions de vapeur. Quoi qu'il en soit, la détection de NaTaO_3 dans la masse de réaction avant distillation indique bien une formation préférentielle de ce composé; TaF_5 qui résulte de cette équation se combine certainement avec NaF en fluorures doubles, dont plusieurs composés semblent connus : NaTaF_6 , Na_2TaF_7 , Na_3TaF_8 . Il est possible que le corps présentant un spectre de rayons X caractéristique mais non identifié, corresponde à l'une ou l'autre de ces formules.

On constate que tout l'oxygène du Ta_2O_5 , introduit dans la nacelle, se retrouve finalement dans $NaTaO_3$; cela ne signifie cependant pas qu'il n'y ait pas formation de composés intermédiaires qui se transforment en $NaTaO_3$ au cours de la distillation. Parmi ceux-ci, on peut penser à des oxyfluorures de Ta et Na comme par exemple $Na_2TaO_2F_3$ qui a été mentionné dans divers travaux. Ce complexe doit se décomposer de manière à ce que tout son oxygène serve au tantalate, par exemple :



ces deux fluorures donnant sans doute des sels doubles.

La succession des réactions s'écrit donc :



ce qui globalement revient exactement au même que la réaction indiquée précédemment. Les deux composés s'éliminant lors de la distillation, cela n'exclut pas la réaction proposée plus haut avec formation directe de TaF_5 .

La masse provenant de la réaction entre NaF et Ta_2O_5 reprise par l'eau, a une réaction légèrement acide et, par calcination du filtrat, on obtient Ta_2O_5 alors qu'on pouvait s'attendre à obtenir $NaTaO_3$ qui, en effet, est un composé stable et très peu soluble dans l'eau.

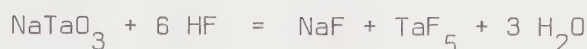
On peut interpréter ces résultats de la manière suivante : on a bien, en tout cas partiellement, la réaction ci-dessous entre NaF et Ta_2O_5



TaF_5 , qu'il soit libre ou retenu sous forme de $NaTaF_6$ par l'excès de NaF , ce qui est d'ailleurs plus probable, est hydrolysé selon la réaction réversible

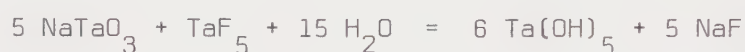


L'hydroxyde précipite et l'acide fluorhydrique formé détruit le tantalate selon



TaF_5 s'hydrolysant au fur et à mesure de sa formation. Par calcination de l'hydroxyde, on obtient Ta_2O_5 , tous les autres fluorures étant solubles dans l'eau.

La réaction globale d'hydrolyse serait donc



2.4.4.- Calcul thermodynamique des réactions proposées.

2.4.4.1.- Etablissement des courbes $\Delta H_f^0 \text{NaTaO}_3$ et $\Delta G_f^0 \text{NaTaO}_3$ en fonction de la température

Nous n'avons pas trouvé de caractéristiques thermodynamiques de NaTaO_3 dans la littérature. Ces valeurs présentant un grand intérêt pour l'étude des réactions possibles du système étudié, nous avons cherché à les évaluer le mieux possible pour établir la courbe d'Ellingham de formation de ce composé.

Nous avons d'abord estimé les valeurs de ΔH_f^0 et ΔS_f^0 de NaTaO_3 ce qui nous a permis de calculer ΔG_f^0 par la relation

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0$$

a) Evaluation de $\Delta H_f^0 \text{NaTaO}_3$

Nous nous sommes inspirés du travail de Mitoff (26); pour déterminer des valeurs de ΔH_f^0 de composés, cet auteur procède par analogie avec des composés du même type que celui considéré mais avec d'autres métaux

proches généralement de la même colonne du tableau périodique et dont le ΔH_f^0 est connu. Ce mode de faire semble donner de bons résultats en tout cas en ce qui concerne les métaux de transition. Nous avons rassemblé, dans le tableau ci-dessous, d'une part les valeurs de Mitoff pour les sels de sodium des acides du Cr, du Mo et du W, d'autre part, les valeurs concernant les sels de sodium des acides du V et du Ta. Mitoff a pu ainsi montrer que la différence entre la variation d'enthalpie de formation du sel de sodium de l'acide du métal de transition et la somme des variations d'enthalpie de formation de Na_2O et de l'oxyde amphotère est à peu près proportionnelle à cette dernière valeur. C'est ainsi que pour les trois métaux Cr, Mo, W, l'augmentation de l'enthalpie est respectivement de 33,6, 31,5 et 31,6 %.

	Na_2CrO_4	Na_2MoO_4	Na_2WO_4	$\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$	$\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$
$\Delta H_{f,298}^0 \text{Na}_2\text{O}$	- 99,4	- 99,4	- 99,4	- 99,4	- 99,4
$\Delta H_{f,298}^0 \text{M}_x\text{O}_y$	-138,4	-180,3	-200,8	-372,5	-489
somme	-237,8	-279,7	-300,2	-471,9	-588,4
$\Delta H_{f,298}^0 \text{Na}_2\text{M}_x\text{O}_{y+1}$	-317,6	-368	-395	-550,5	-685,5
augmentation en %	33,6	31,5	31,6	16,6	16,6

En ce qui concerne notre corps, nous connaissons le % d'augmentation d'enthalpie pour V qui est de 16,5. Avec cette valeur nous obtenons pour $2 \times \text{NaTaO}_3$ - 685,5 kcal, soit

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{NaTaO}_3 = -342,8 \text{ kcal/mole}$$

Les valeurs peu sûres de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ n'ont pas été prises en considération.

Calcul de cette variation d'enthalpie pour différentes températures

Les variations d'état des corps mis en oeuvre dans cette réaction à considérer sont : P.F. Na 370,8⁰K; P.E. Na 1156⁰K. La formule générale pour l'enthalpie de formation de NaTaO_3 à 1273⁰K devient :

$$\Delta H_{1273}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{370,8} \Delta C_{pd} T - \Delta H_{\text{fusion}}^{\circ} \text{Na} + \int_{370,8}^{1156} \Delta C_{pd} T - \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} \text{Na} + \int_{1156}^{1273} \Delta C_{pd} T$$

on peut simplifier en remplaçant ΔC_p par ΔC_{pm}^* , la différence de chaleur spécifique moyenne dans le domaine de température considérée

$$\begin{aligned} \Delta H_{1273}^{\circ} &= -342,8 + (370,8 - 298) (-2,54)10^{-3} - 0,62 + (1156-370,8) \\ &\quad (-2,03)10^{-3} - 21,3 + 117 (0,845)10^{-3} = -366 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

Cette formule permet d'ailleurs de calculer également les valeurs pour les températures intermédiaires

ΔH_{298}°	=	- 342,8	
$\Delta H_{370,8}^{\circ}$	=	- 343	avant fusion de Na
	=	- 343,6	après fusion de Na
ΔH_{400}°	=	- 343,6	
ΔH_{1156}°	=	- 344,8	avant vap. de Na
	=	- 366,1	après vap. de Na
ΔH_{1273}°	=	- 366,0	
ΔH_{1300}°	=	- 366,4	

*valeurs calculées à partir des données de Cp de Barin (19)

b) Evaluation de $\Delta S_f^0 \text{ NaTaO}_3$ pour diverses températures

On part de l'hypothèse que la variation d'entropie des réactions entre deux oxydes pour former un composé est égale à zéro. (K.K. Kelley)
Cela permet d'écrire



donc
$$S_{298}^0 \text{ NaTaO}_3 - \frac{1}{2} S_{298}^0 \text{ Na}_2\text{O} - \frac{1}{2} S_{298}^0 \text{ Ta}_2\text{O}_5 = 0$$

$$S_{298}^0 \text{ NaTaO}_3 = \frac{1}{2} S_{298}^0 \text{ Na}_2\text{O} + \frac{1}{2} S_{298}^0 \text{ Ta}_2\text{O}_5$$

en remplaçant par les valeurs d'entropie du Barin (19) on obtient la valeur de l'entropie absolue de NaTaO_3 à 298°K

$$S_{298}^0 \text{ NaTaO}_3 = \frac{17,94}{2} + \frac{34,2}{2} = 26,07$$

D'autre part $\Delta S_{f,298}^0 \text{ NaTaO}_3$ se calcule d'après la réaction



$$\Delta S_{f,298}^0 \text{ NaTaO}_3 = S_{298}^0 \text{ NaTaO}_3 - S_{298}^0 \text{ Na} - S_{298}^0 \text{ Ta} - 1 \frac{1}{2} S_{298}^0 \text{ O}_2$$

$$\Delta S_{f,298}^0 \text{ NaTaO}_3 = 26,07 - 12,23 - 9,9 - 1 \frac{1}{2} \times 49,0 = -69,56$$

On estime constante cette variation d'entropie jusqu'à $370,8^\circ\text{K}$, température de fusion du sodium. A ce moment il faut lui ajouter la variation d'entropie du phénomène de fusion

$$\Delta H_{\text{fusion}}^0 \text{ Na} = 0,62 \quad \text{donc} \quad \Delta S^0 = \frac{620}{370,8} = 1,7$$

dès cette température et jusqu'à 1156°K , température d'ébullition du sodium

$$\Delta S_f^0 \text{ NaTaO}_3 = -69,56 - 1,7 = -71,26$$

La variation d'entropie du phénomène de vaporisation à 1156°K est

$$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ} \text{ NaTaO}_3 = 23,28 \quad \Delta S_{\text{vap}}^{\circ} \text{ NaTaO}_3 = \frac{23280}{1156} = 20,14$$

Dès cette température ΔS_f° devient $-71,26 - 20,14 = \underline{-91,40}$

c) Calcul du $\Delta G_f^{\circ} \text{ NaTaO}_3$ pour différentes températures

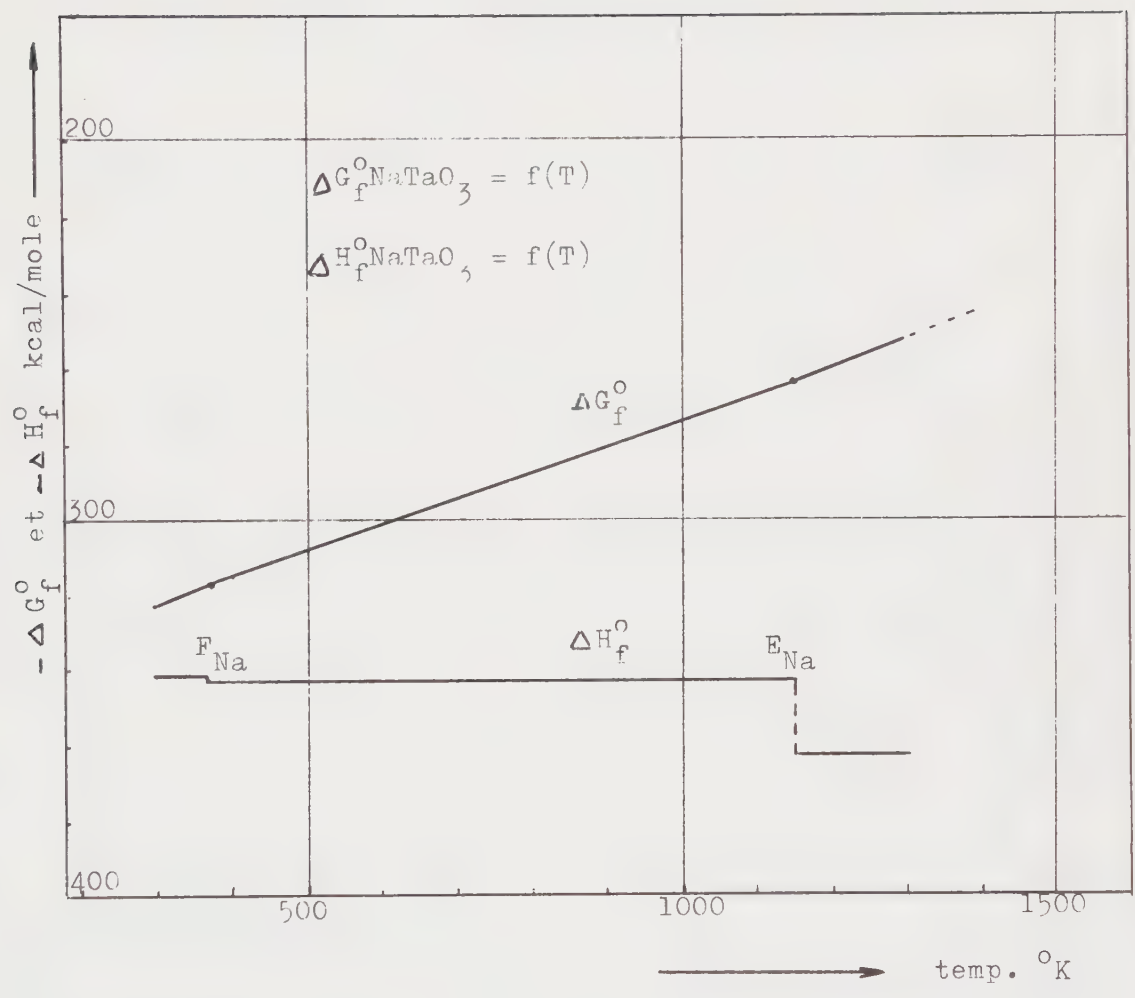
On remplace dans la formule ci-dessous, les valeurs calculées plus haut

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = \Delta H_{f,T}^{\circ} - T \Delta S_{f,T}^{\circ}$$

On obtient ainsi les valeurs suivantes de $\Delta G_{f,T}^{\circ}$ en kcal/mole

$$\begin{aligned} \Delta G_{f,298}^{\circ} &= -322,1 \\ \Delta G_{f,370,8}^{\circ} &= -317,2 \\ \Delta G_{f,400}^{\circ} &= -315,1 \\ \Delta G_{f,1156}^{\circ} &= -262,4 \\ \Delta G_{f,1300}^{\circ} &= -247,4 \end{aligned}$$

Ces valeurs ainsi que celles de $\Delta H_f^{\circ} \text{ NaTaO}_3$ sont reportées dans le diagramme suivant. L'énergie libre de formation du composé est très négative dans tout le domaine de température intéressant ce travail. Cela signifie une grande probabilité de formation et une grande stabilité, ce qui est en très bon accord avec nos résultats expérimentaux.



2.4.4.2.- Calcul du $\Delta G_{1000^\circ\text{C}}^0$ des réactions proposées conduisant à la formation de NaTaO_3

A l'aide des valeurs thermodynamiques déterminées au paragraphe 2.4.4.1 ainsi que celles trouvées dans la littérature (18,19) nous avons calculé l'énergie libre des principales réactions possibles à 1000°C entre la cryolithe, respectivement NaF et Ta_2O_5 .

			ΔG kcal
(1)	$5/3 \text{ Na}_3\text{AlF}_6 + 3 \text{ Ta}_2\text{O}_5$	$= 5 \text{ NaTaO}_3 + \text{TaF}_5 + 5/3 \text{ AlF}_3$	- 32,6
(2)	$5 \text{ NaF} + 3 \text{ Ta}_2\text{O}_5$	$= 5 \text{ NaTaO}_3 + \text{TaF}_5$	- 85,5
(3)	$10 \text{ Na}_3\text{AlF}_6 + 3 \text{ Ta}_2\text{O}_5$	$= 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ TaF}_5 + 30 \text{ NaF}$	+ 99
(4)	$10 \text{ NaF} + \text{Ta}_2\text{O}_5$	$= 5 \text{ Na}_2\text{O} + 2 \text{ TaF}_5$	+ 270
(5)	$5 \text{ Na}_3\text{AlF}_6 + 2 \text{ Ta}_2\text{O}_5$	$= 5 \text{ NaAlO}_2 + 4 \text{ TaF}_5 + 10 \text{ NaF}$	+ 74

L'énergie libre des deux premières réactions est négative, ce qui est en parfait accord avec l'ensemble de nos résultats expérimentaux. La différence d'énergie libre entre elles provient naturellement de la réaction de dissociation de la cryolithe en ses fluorures simples



$$\Delta G_{\text{équation (2)}}^0 - \Delta G_{\text{équation (1)}}^0 = - 52,9$$

ce qui est bien égal à $5/3$ de $(-31,8)$

Cela explique qu'il est plus facile d'obtenir le tantalate de sodium à partir de NaF que de la cryolithe. Il faut en outre remarquer que les énergies libres de ces deux réactions doivent être encore plus négatives que celles auxquelles nos calculs ont abouti. En effet, on a d'abord admis que tous les corps considérés se trouvaient dans un état d'activité 1, ce qui n'est certainement pas le cas pour TaF_5 . En effet, ce sel a un point d'ébullition de 502°K ; il devrait donc être gazeux à la température d'opération et s'échapper du bain. Cela n'étant pas le cas, c'est

la preuve qu'il est assez fortement retenu. On peut penser que des équilibres entre TaF_5 et la cryolithe comme par exemple :



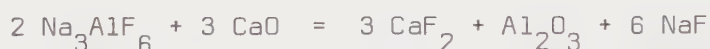
ou un autre fluorure double de Na et Ta, retiennent TaF_5 dans le bain.

Toutes les autres réactions ayant une variation d'énergie libre assez fortement positive doivent être rejetées; cela ne signifie pas pour autant que lors des essais de distillation, on ne puisse pas, par suite de l'élimination des produits volatils, déplacer l'équilibre dans le sens inverse.

2.4.5.- Comparaison du comportement à la distillation des mélanges de cryolithe avec divers oxydes; discussion

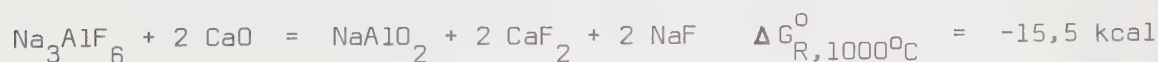
a) système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaO}$

Les résidus des distillations de ce système, effectuées par Verdan (1), contenaient toujours CaF_2 et Al_2O_3 , ce qui est conforme à l'équation suivante :

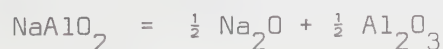


le $\Delta G_{R,1000^\circ\text{C}}^0$ pour une mole de CaO est de -16,3 kcal

Verdan fait observer à ce sujet que d'autres réactions sont possibles telles que



Par chauffage, NaAlO_2 pouvant se décomposer en Na_2O et Al_2O_3



Na_2O s'évaporant dans les conditions de l'essai. On obtient les mêmes composés dans le résidu, mais dans une autre proportion.

Il faut mentionner ici que le résidu n'est jamais alcalin, c'est-à-dire ne contient ni Na_2O ni NaAlO_2 .

b) système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$

On ne constate pas de réaction et, par distillation de ce système, on retrouve dans le résidu la totalité de l'alumine. Il est intéressant de remarquer que C. Nicollin et coll (27), par une méthode de compensation électrique d'énergie, ont déterminé les enthalpies de dissolution de divers composés et ont trouvé pour l'alumine une valeur nettement positive, ce qui est en bon accord avec les résultats de la distillation.

Ces auteurs ont essayé d'autre part de déterminer l'enthalpie de dissolution de CaO dans la cryolithe; ils observent une grande dispersion des résultats qu'ils attribuent justement à une réaction entre la chaux et la cryolithe.

c) système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2$

Ce système a fait l'objet de quelques essais de distillation qui permettent de conclure à la réaction suivante :



dont le $\Delta G_{R,1000^\circ\text{C}}^0$ pour une mole de SiO_2 est de + 11,6 kcal.

Il faut cependant observer que SiF_4 est certainement lié à NaF par exemple sous forme de Na_2SiF_6 et que dès lors le ΔG^0 de la réaction devient probablement négatif.

2.5.- Etude du diagramme $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaTaO}_3$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, NaTaO_3 est le composé stable issu de la réaction entre la cryolithe ou NaF et Ta_2O_5 . Dans ces conditions, il était légitime de s'attendre à ce que

le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaTaO}_3$ soit beaucoup plus proche d'un pseudo-binaire que $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$; c'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de ce diagramme.

2.5.1.- Caractéristiques de NaTaO_3

Le tantalate de sodium a la structure de la perovskite (CaTiO_3) et ses propriétés ferro-électriques lui ont conféré un intérêt considérable pour la fabrication des céramiques diélectriques.

Poids moléculaire : 152

Temp. de fusion : 1750°C (28)

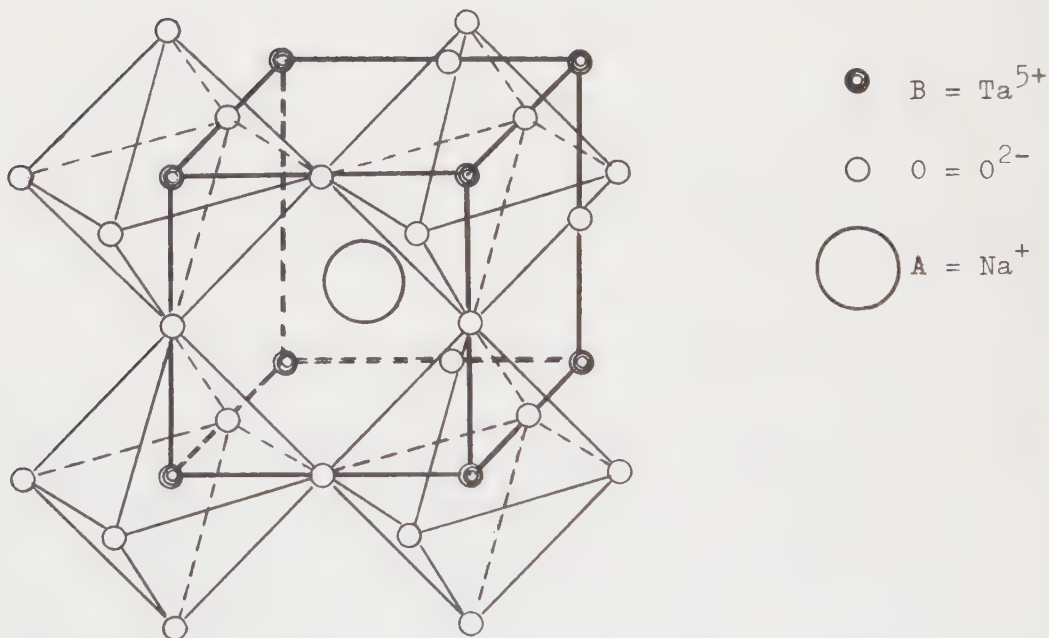


Fig. 9 Structure idéale de la perovskite ABO_3

Changement de structure de NaTaO_3 avec la température

NaTaO_3 possède plusieurs formes allotropiques. S.P. Mitoff (26) d'une part et Rocchiccioli (29) d'autre part trouvent trois pics par A.T.D. mais pas à la même température. Le premier indique 645, 820 et 935°C alors que le deuxième donne 480, 570 et 630°C. Nous ne savons pas à quoi attribuer ces grandes différences. Nos propres déterminations d'A.T.D. par chauffage de NaTaO_3 ont montré également trois pics de transformations aux températures de 485, 575 et 630 $\pm$ 2°C, donc en très bon accord avec Rocchiccioli. Les enthalpies de ces transformations sont cependant très faibles et leur détection nécessite une très grande sensibilité de ΔT , beaucoup plus grande que celle que nous avons utilisée pour le système cryolithe- NaTaO_3 . Le pic à 575°C correspond au passage de la structure rhombique à la structure tétragonale, le troisième pic à 630°C déterminant la température de transformation en une structure cubique.

2.5.2.- Synthèse de NaTaO_3

On trouve de nombreuses méthodes de synthèse de NaTaO_3 dans la littérature. Elles font généralement intervenir Ta_2O_5 et un sel de sodium chauffés entre 1000 et 1250°C. Nous avons choisi pour ce travail la méthode décrite par Vousden (30) qui permet de contrôler si la totalité de l'oxyde a réagi :

Ta_2O_5 est attaqué par NaOH fondu dans un creuset en Ni pendant une heure. Après refroidissement, la masse est reprise par l'eau. Le précipité d'orthohexatantalate ($\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$) de sodium insoluble en milieu basique est filtré puis dissous dans l'eau pure. Une solubilité complète signifie que la totalité de Ta_2O_5 a réagi. L'orthohexatantalage est alors précipité à nouveau par NaOH, filtré et calciné à 1000°C. Le tantalate de sodium ainsi formé est lavé à l'eau pour éliminer l'excès de soude, puis calciné à 1000°C. Cette méthode de synthèse est en partie basée sur la très faible solubilité de NaTaO_3 dans l'eau :

Solubilité de NaTaO_3 dans l'eau déterminée par traceurs radioactifs (31)

Temp. °C	25	50	75	100
solubilité moles/litre	$5,46 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$

2.5.3.- Diagramme partiel de phases du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaTaO}_3$

On a procédé de la même manière que pour le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Ta}_2\text{O}_5$

2.5.3.1.- Tableau des résultats d'analyse thermique différentielle
et bidifférentielle du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaTaO}_3$

Les résultats consignés dans le tableau ci-dessous ont servi à établir les diagrammes des figures 10 et 11. Dans le premier diagramme on a reporté les différentes valeurs des températures des pics des analyses thermiques différentielles et bidifférentielles pour des teneurs en NaTaO_3 jusqu'à 16 % mole; dans le deuxième on a utilisé une échelle plus grande afin de mieux voir les détails de la partie jusqu'à 2 % mole de NaTaO_3 qui nous intéresse plus particulièrement.

% mole NaTaO_3	T °C solidus	T °C liquidus	T °C * de Na_3AlF_6	largeur du pic du solidus à mi-hauteur mm	surface du pic du solidus en bidifférentielle mm^2
0	1009	1009	563	4,2	0
0,1	1008	1009	563	4,5	5
0,2	1005,7	1008	563	4,8	15
0,3	1003,3	1007	563	5,3	20
0,4	1001,1	1006,5	563	5,5	25
0,5	1000	1005,5	563	5,8	38
0,6	998,8	1005	563	6,4	40
0,75	999	1001	563	6,8	60
1,0	998,5	le pic n'est plus observable	563	6,4	100
1,25	998,7		563	5,3	103
1,5	999		563	5,4	98
2	999		563	5,3	100
4	999		563	5,2	95
6	998,5		563	5,2	92
8	998,5		563	5,0	90
10	998,8		563	5,0	90
12	998,5		563	5,2	85
14	998,3		563	5,0	83
16	998,1		563	5,2	80

* la température de transformation allotropique de la cryolithe
ne subit aucune variation lors de l'étude des mélanges avec NaTaO_3

On a ajouté la courbe de la largeur des pics et celle de la surface
des mêmes pics en fonction de la composition.

On a déterminé ainsi un eutectique à 1,25 % mole de NaTaO_3
à 998,5°C qui est formé d'une solution solide de 0,65 % de NaTaO_3
dans Na_3AlF_6 et probablement de NaTaO_3 . Les courbes des largeurs et

des surfaces des pics en fonction de la composition confirment cette détermination. Le liquidus partant de l'eutectique n'a pas été repéré par A.T.D. ce qui signifie qu'il a une forte pente; on a indiqué une amorce de cette branche par un trait interrompu. La température du solidus à partir de 0,65 % est celle de l'eutectique; elle est bien constante jusqu'à 16 % de NaTaO_3 , limite de nos déterminations. La surface de ces pics diminue avec l'augmentation de la concentration du tantalate et par extrapolation à 100 % de NaTaO_3 , cette surface tend vers 0. Cela indique sans doute qu'il n'y a pas de composés entre Na_3AlF_6 et NaTaO_3 et que la branche du liquidus doit rejoindre à 100 % la température de fusion de NaTaO_3 à 1750°C . Dans cette partie du diagramme qui n'a pas été étudiée, il doit y avoir des lignes de transformation dues aux différentes formes allotropiques de NaTaO_3 (à 485 , 575 et 630°C). En principe on devrait observer un effet thermique à 630°C dans tout le diagramme mais en réalité on ne le perçoit pas vu les teneurs limitées en NaTaO_3 du domaine étudié et les faibles enthalpies de ces transformations. Nous avons réuni, par un trait interrompu, le point S, solubilité maximale de NaTaO_3 dans la cryolithe à l'état solide, avec la température de transformation de la cryolithe β en α de 563°C . En réalité, nous n'avons pas pu repérer des points de cette ligne.

On observe encore que, contrairement aux résultats obtenus avec le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$, la température de transformation $\beta - \alpha$ ne change pas avec l'augmentation de la teneur en NaTaO_3 . Cela signifie que l'eutectoïde cryolithe-tantalate est très proche de 100 % de cryolithe et que la température de transformation se confond avec la température de l'eutectoïde.

Dans l'ensemble, on peut dire que ce système se comporte comme un binaire contrairement au système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$. Il faut noter ici que c'est en parfait accord avec les essais de réactions et de distillations. Comme on l'a vu, Ta_2O_5 réagit avec la cryolithe selon l'équation



donc, lorsqu'on ajoute 3 moles de Ta_2O_5 , on a en réalité éliminé 5 moles de NaF et formé 5 moles de NaTaO_3 et 1 de TaF_5 .

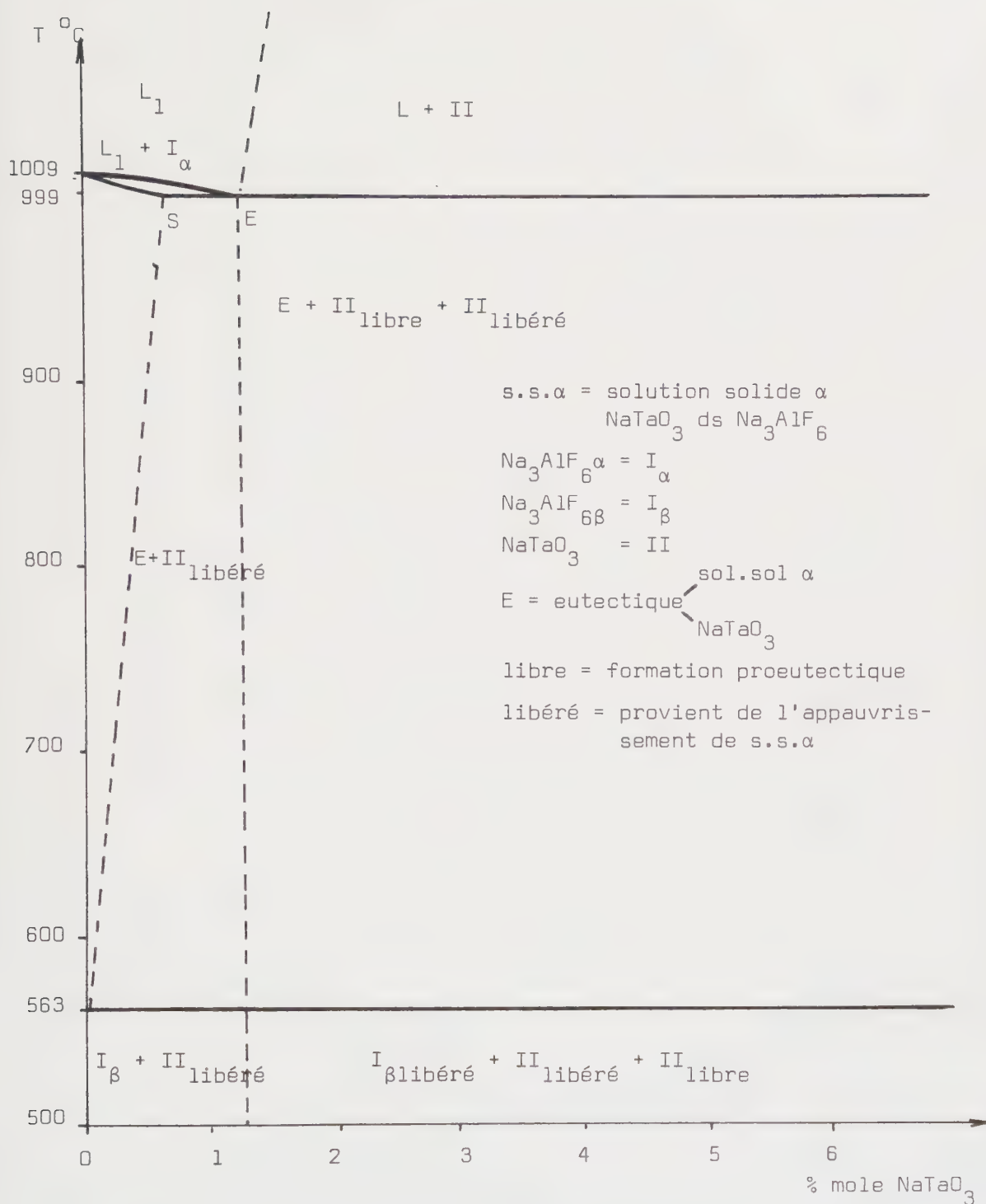


Fig. 10 Diagramme de phase partiel du système Na_3AlF_6 - NaTaO_3

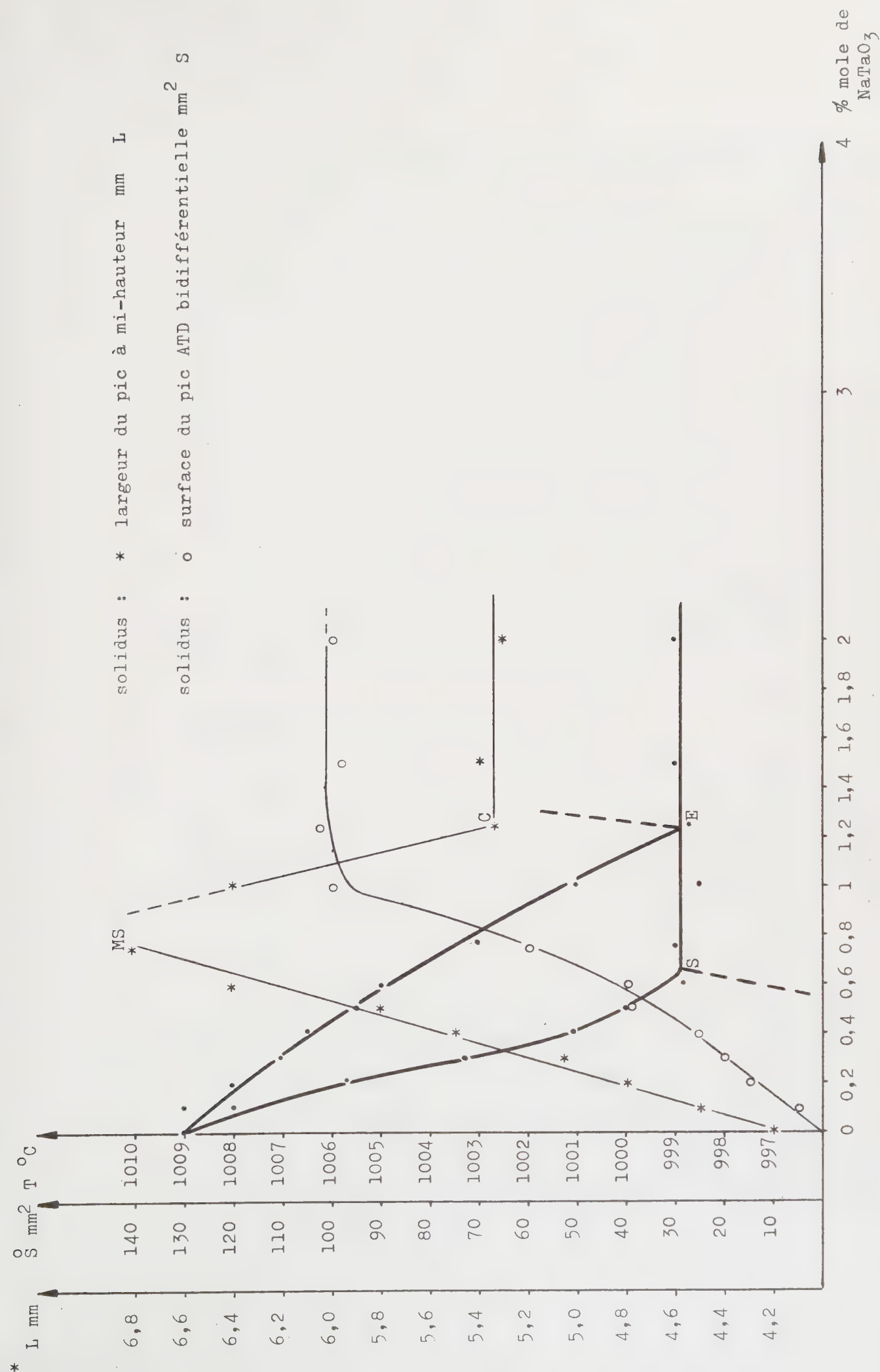


Fig.11 Diagramme de phase partiel du système Na_3AlF_6 - NaTaO_3

2.5.4.- Etude à la microsonde électronique du système Na_3AlF_6 - NaTaO_3

Le principe de la microsonde électronique est basé sur l'étude des effets du bombardement, sous vide poussé, d'un échantillon à étudier par un faisceau d'électrons.

Trois types d'effets peuvent être étudiés :

- sous l'impact du faisceau d'électrons, les éléments de l'échantillon réémettent des spectres de RX caractéristiques
- les électrons rétrodiffusés donnent une image topographique de la surface de l'échantillon
- les électrons en excès sont évacués à la terre et forment le courant d'échantillon.

Nous avons utilisé la microsonde de Applied Research Laboratories qui permet l'analyse simultanée aux RX de trois échantillons. Cette étude a porté principalement sur les rayons X.

Préparation des échantillons

Un mélange intime de Na_3AlF_6 et de NaTaO_3 est fondu dans un creuset de graphite au four HF à 1020°C puis remué à cette température pendant une demi-heure à l'aide d'une baguette en graphite afin de réaliser une bonne homogénéisation. Après refroidissement, une tranche du cylindre ainsi obtenu est enrobée dans une matière plastique transparente.

Le polissage qui doit être très soigné est l'opération la plus délicate de la préparation des échantillons, car la surface soumise au faisceau d'électrons doit être parfaitement plane et lisse. Pour éviter une hydrolyse de la cryolithe, les échantillons ont été polis à sec au moyen de papier émeri 400 et 600 puis avec des abrasifs spéciaux tels que SiC 23 et 8 microns, CeO et Cr_2O_3 1,5 et 0,5 microns. La surface de l'échantillon est finalement métallisée par dépôt sous vide d'une couche de nickel d'environ $250 \text{ \AA}$.

Résultats

Trois échantillons contenant respectivement 1, 2 et 4 % mole de NaTaO_3 ont été analysés. Nous ne présenterons que les résultats obtenus avec les échantillons à 1 %, les autres séries étant semblables mais avec comme seule différence une concentration en NaTaO_3 plus importante.

La photo No 1, rayons X du Ta, nous indique

- a) que Ta est rassemblé aux joints des grains de la cryolithe certainement sous forme de tantalate
- b) que Ta sous forme de tantalate n'est pas ou très peu soluble dans la cryolithe solide, en tout cas à température ordinaire. Les photos 2, 3 et 4 à fort grossissement (2,5 microns/cm) sont les rayons X d'un même grain de NaTaO_3 respectivement pour Ta, Al et Na.

On observe dans la limite de la sensibilité de la microsonde

- a) que le grain contient tout le tantale
- b) que le grain ne contient pas d'aluminium
- c) que le grain contient du sodium, mais moins que la cryolithe

On en conclut que la non solubilité de NaTaO_3 dans la cryolithe à l'état solide se confirme et que le grain est bien du NaTaO_3 et non du Ta_2O_5 .

Nous avons cherché à déterminer la solubilité de NaTaO_3 dans la cryolithe à 1000°C en trempant nos échantillons. Cette méthode s'est révélée inutilisable car l'échantillon éclate au cours de la trempe ce qui rend le polissage impossible.

Quoi qu'il en soit, cette étude nous a permis de montrer que la microsonde pouvait être utilisée avec beaucoup de profits dans les systèmes contenant de la cryolithe. Dans notre cas particulier, elle a mis en évidence, dans le système Na_3AlF_6 - NaTaO_3 deux phases Na_3AlF_6 et NaTaO_3 et montré leur insolubilité réciproque.

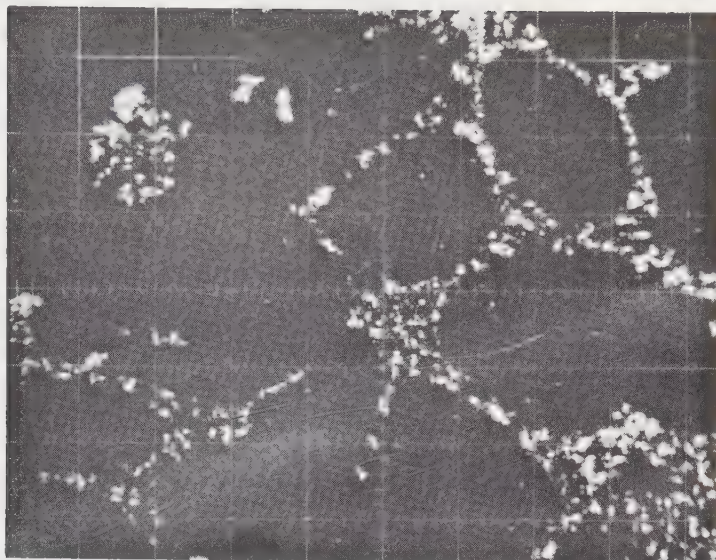


Photo No 1 1 % mole NaTaO_3

Image aux RX du tantalate de sodium rassemblé aux joints de grains d'une matrice de cryolithe
Ta apparaît en blanc.

40 μ /division

On remarque que tout le Ta se trouve rassemblé aux joints de grains sous forme de NaTaO_3

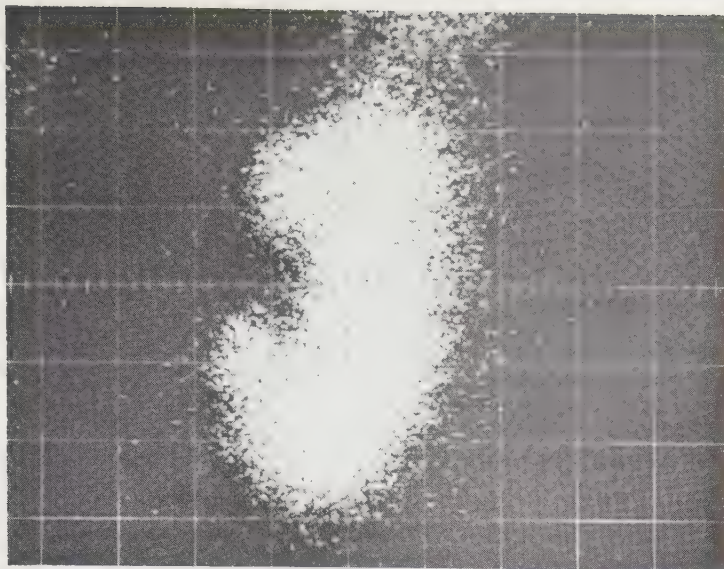


Photo No 2 1 % mole NaTaO_3

Grain de NaTaO_3 fortement agrandi
Ta apparaît en blanc (RX de Ta)
2,5 μ/cm

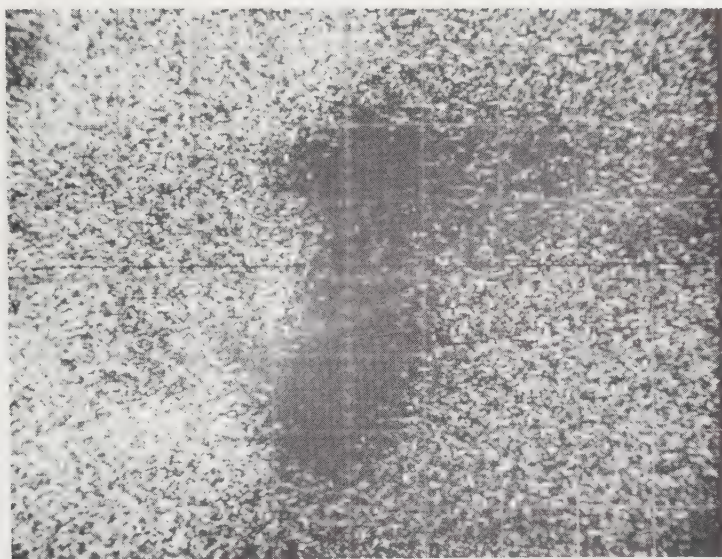


Photo No 3 1 % mole NaTaO_3

Matrice de Na_3AlF_6 entourant le
grain de NaTaO_3
Al apparaît en blanc (RX de Al)

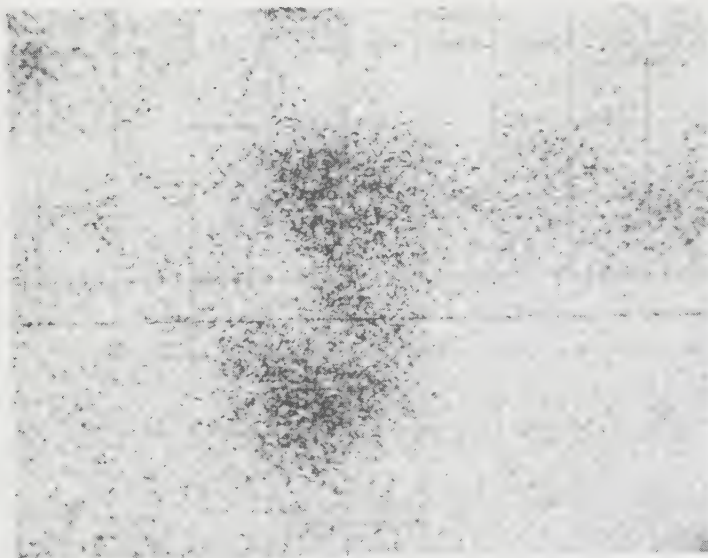


Photo No 4 1 % mole NaTaO_3

Image aux RX du sodium en blanc

3.- ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE DE L'ELECTRODEPOSITION DU TANTALE A PARTIR DE SOLUTIONS CRYOLITHIQUES DE Ta_2O_5 et $NaTaO_3$

3.1.- Appareillage

3.1.1.- Four et cellule d'électrolyse

Cet appareillage est représenté à la fig. 12. Il comprend une enceinte en acier réfractaire (Sandvik 26,5 % Cr, 0,8 % Mn et 0,5 % Si) dont la température d'écaillage est de $1125^{\circ}C$. Les essais d'électrolyse et les mesures électrochimiques peuvent ainsi s'effectuer soit dans une atmosphère parfaitement contrôlée, soit sous vide. La paroi intérieure de cette enceinte est protégée des vapeurs produites par la sublimation de la cryolithe au moyen d'un tube en acier doux. La cellule proprement dite, en graphite, d'une contenance de 200 ml, est placée au fond du four.

Lorsque l'on opère dans le vide, la température ne doit pas dépasser $900^{\circ}C$ afin d'éviter la déformation du tube par fluage. Un couvercle en laiton refroidi par un serpentin à circulation d'eau et muni d'un "O ring" assure une parfaite étanchéité de l'enceinte. Ce couvercle est percé des ouvertures nécessaires pour le passage des tubes d'entrée et de sortie d'argon, du thermocouple et de cinq électrodes. Celles-ci, isolées du couvercle par des tubes en téflon, sont guidées jusqu'au voisinage de l'électrolyte par des tubes en nickel afin de maintenir une géométrie aussi reproductible que possible.

Cette enceinte est chauffée par un four à résistance métallique en Kanthal d'une puissance de 2,3 kW avec une tension de 150 V que l'on peut régler à l'aide d'un autotransformateur.

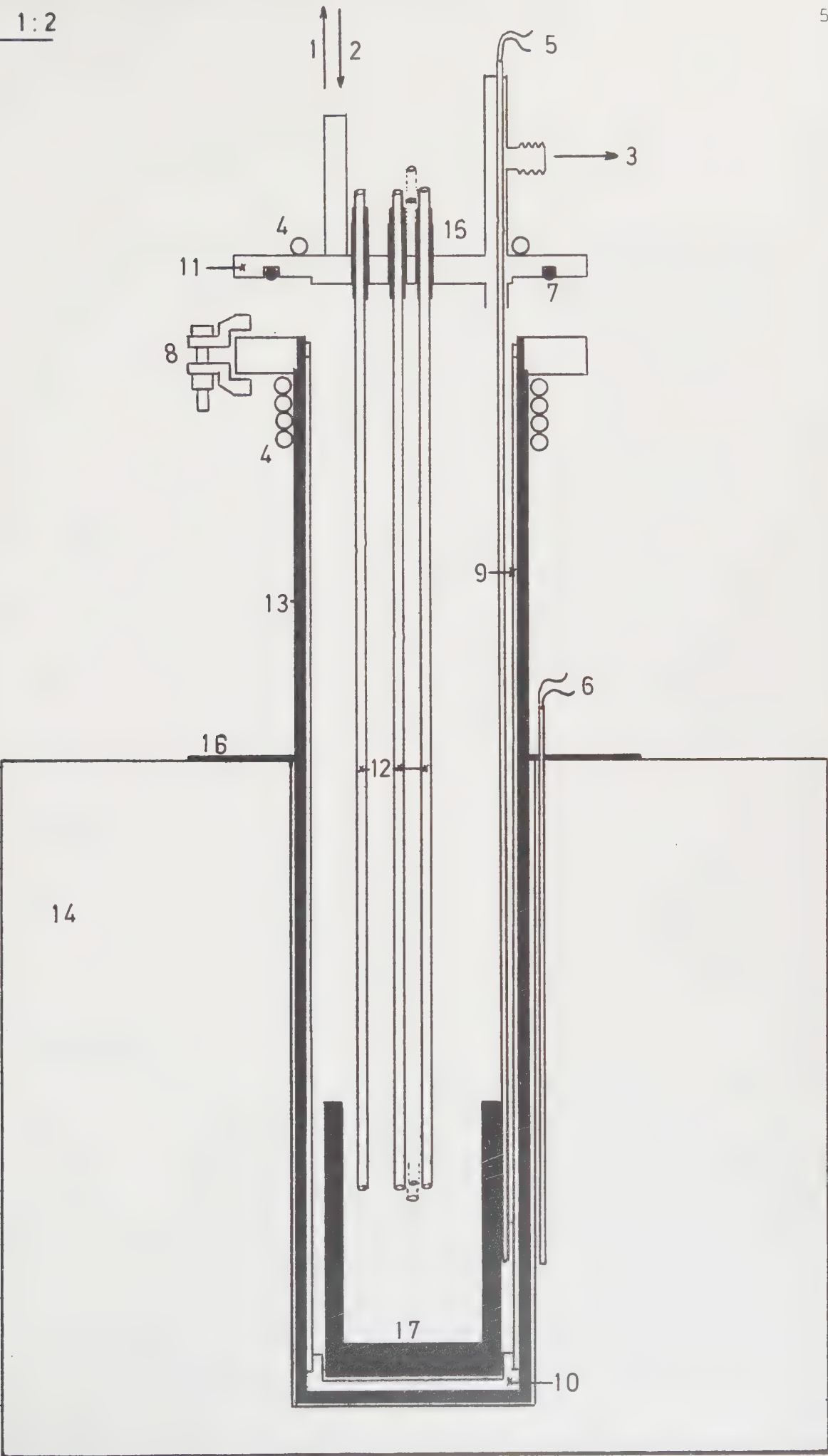
Un dispositif permet d'abaisser le four et de libérer ainsi le tube d'acier réfractaire afin d'accélérer son refroidissement. Les pertes thermiques sont importantes, notamment par le tube d'acier, c'est pourquoi il est nécessaire de porter le four à 1130°C pour maintenir la cellule à 1000°C. A cette température, les réfractaires présentent une certaine conductibilité électrique qui pose un délicat problème de mise à terre de l'appareillage.

Légende de la fig. 12

1. Prise pour le vide
2. Entrée d'argon
3. Sortie d'argon
4. Serpentin de réfrigération de la cellule (couvercle et tube)
5. Thermocouple intérieur Ni/Ni-Cr protégé par une gaine Ni
6. Thermocouple du four en Pt/Pt-Rh
7. Joint "O ring" permettant un vide de 10^{-3} mmHg
8. Anneaux de serrage
9. Tube de protection en acier doux
10. Plaque de centrage du creuset en acier doux
11. Couvercle en laiton
12. Tubes guides des électrodes, en nickel
13. Tube en acier réfractaire (Sandvik)
14. Four à résistance (puissance 2,3 kW)
15. Tubes en téflon isolant les tiges de guidage du couvercle
16. Plaques de fermeture du four diminuant les pertes thermiques
17. Creuset de graphite contenant l'électrolyte

Les électrodes ne sont pas représentées.

éch 1:2



3.1.2.- Electrodes

La cellule d'électrolyse utilisée au cours des mesures chrono-potentiométriques comportait trois électrodes; l'électrode indicatrice sur laquelle avaient lieu les réactions étudiées, la contre-électrode qui fermait le circuit de l'électrolyse et l'électrode de comparaison (électrode de référence) permettant de suivre les variations du potentiel de l'électrode indicatrice.

Pour que la surface soit raisonnablement reproductible, l'électrode indicatrice devait répondre aux critères suivants :

- résister à la température et à l'agressivité du bain
- être inattaquée lors de la réoxydation du dépôt cathodique
- ne former d'alliage ni avec le tantale, ni avec l'aluminium.

Le platine est très stable dans la cryolithe fondue mais forme des composés intermétalliques avec l'aluminium (34) et devient très fragile; il est donc inutilisable comme électrode indicatrice

Le tantale

Lorsque cette électrode travaille comme anode, il y a risque, après dissolution du dépôt cathodique, qu'elle soit elle-même oxydée anodiquement, ce qui provoquerait un changement considérable de sa surface et fausserait ainsi les mesures.

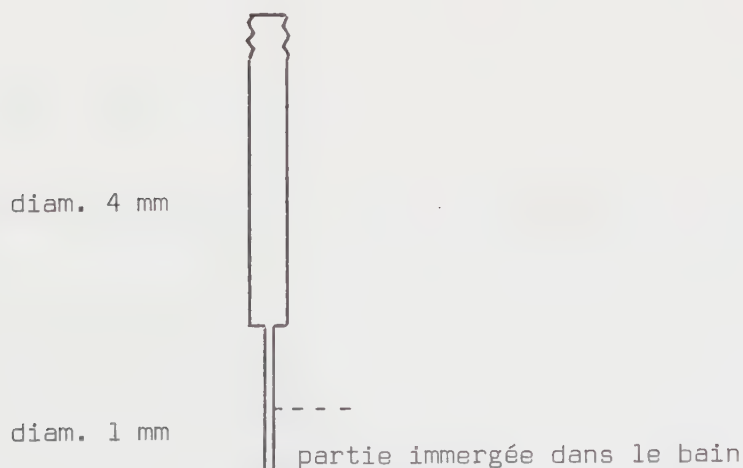
Le graphite

Ce matériau est souvent employé comme électrode indicatrice, notamment dans le Flinak (eutectique LiF, NaF, KF). Par enrobage avec du nitrure de bore d'une certaine partie de l'électrode, on peut disposer d'une surface utile bien définie. Dans notre cas cependant, la cryolithe s'infiltrant entre le graphite et le nitrure de bore, nous avons dû renoncer à cette technique et chercher à réaliser une immersion de l'électrode toujours identique. Nous avons testé deux sorte de graphites :

- qualité normale, porosité 27 %
- qualité dense, porosité de 7 % (Le Carbone Lorrain type Ellor 10).

Nous avons observé une importante différence de la surface électrochimiquement active entre ces deux sortes de graphite. La qualité dense se comporte systématiquement comme si sa surface était inférieure de 30 % environ à celle du graphite courant. Après des essais préliminaires, nous avons retenu l'électrode en graphite dense qui nous a donné des résultats bien reproductibles. La réoxydation du dépôt cathodique a été contrôlée en suivant la variation du potentiel de l'électrode de sorte à minimiser l'oxydation du graphite. En fait la surface effective varie très peu même après de légères attaques anodiques entraînant la formation de CO et CO₂. On s'est toujours efforcé de réoxyder les produits cathodiques immédiatement après leur dépôt afin d'éviter la formation éventuelle de carbures.

Schéma de l'électrode de travail



Comme contre-électrode nous avons utilisé soit une feuille cylindrique en tantale fritté, soit un fil de tantale enroulé en spirale. La feuille de tantale devient cassante à la suite des chauffages répétés à 1000°C dans la cryolithe. En outre, elle est la cause d'une déperdition notable de chaleur du bain, ce qui provoque la formation d'une croûte. La spirale reste souple après plus de vingt heures d'électrolyse. Son nettoyage est facile et l'attaque anodique se répartit bien sur toute sa surface.

Electrodes de comparaison

En l'absence d'une électrode de référence définie thermodynamiquement et applicable en milieu cryolithique, nous avons utilisé des électrodes de comparaison constituées par des fils de nickel ou de tantale plongés directement dans le bain. Leurs potentiels restaient constants et reproductibles à ± 10 mV près même après plusieurs heures d'immersion dans la cryolithe fondue. Des pseudo-électrodes de référence de ce type ont déjà été employées en milieu de fluorures fondus par plusieurs auteurs, notamment par Mamantov et Manning (32) et par Fontana et Winand (33). Généralement, deux électrodes de comparaison étaient introduites dans le bain, ce qui permettait de contrôler périodiquement leur stabilité.

3.2.- La chronopotentiométrie

3.2.1.- Introduction théorique

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel de l'électrode en fonction du temps faisant suite à une impulsion courant (constant). La transition potentiel-temps correspond dans ce cas à une électrolyse exhaustive au voisinage de la surface de l'électrode, en régime de diffusion linéaire. Le temps de transition chronopotentiométrique T est lié à la densité de courant imposé i_0 et à la concentration de l'espèce électroactive C_0 par l'intermédiaire de l'équation de Sand

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\tau^{\frac{1}{2}} n F D^{\frac{1}{2}} C_0}{2 i_0} \quad (1)$$

τ = temps de transition (secondes)

i_0 = densité de courant (A/cm^2)

n = nombre d'électrons échangés

F = cte de Faraday (96500 Cb)

D = coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/sec)

C_0 = concentration initiale de l'espèce électroactive au sein de la solution ($mole/cm^3$).

Cette équation indique que dans le cas d'un processus électrochimique simple, (c'est-à-dire en absence de réactions chimiques couplées), le rapport

$$\frac{i_0 \tau^{\frac{1}{2}}}{C_0}$$

est constant et indépendant de la densité de courant employée.

La variation du potentiel en fonction du temps ($E=f(t)$) pendant la transition est donnée par la relation suivante (valable pour une réaction électrochimique réversible)

$$E = E_{\frac{1}{4}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

$$E = E_{\frac{1}{4}} + \frac{0,252}{n} \log_{10} \frac{\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}} \quad \text{à } 1000^{\circ}C$$

où t est le temps en secondes et $E_{\frac{1}{4}}$ est égal au potentiel de demi-vague polarographique. C'est le potentiel atteint lorsque $t = t_{\frac{1}{4}}$.

Cette relation permet de calculer n , le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction; en effet, en traçant le potentiel E en

fonction du $\log \frac{\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}}$

on devrait obtenir une droite dont la pente est $0,252/n$ à $1000^{\circ}C$

Dans le cas d'une réaction irréversible, la relation $E=f(t)$ prend la forme :

$$E = E_o + \frac{R T}{\alpha n F} \ln \frac{2 K_s}{\pi^{1/2} D_o^{1/2}} + \frac{R T}{\alpha n F} \ln (\tau^{1/2} - t^{1/2}) \quad (3)$$

où

E_o = potentiel normal de la réaction étudiée

K_s = constante de vitesse de la réaction étudiée

D_o = coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

α = coefficient de transfert

Pour une réaction irréversible on peut donc calculer, à partir de la droite $E = \log (\tau^{1/2} - t^{1/2})$, uniquement le produit αn .

3.2.2.- Influence de la forme cylindrique de l'électrode indicatrice sur les mesures chronopotentiométriques

La relation de Sand (1) ne s'applique rigoureusement que dans le cas de transport de l'espèce électroactive par diffusion linéaire semi-infinie.

En raison de la forme cylindrique de l'électrode indicatrice utilisée au cours de notre travail, il était nécessaire de procéder à des corrections des valeurs expérimentales $i_o \tau^{1/2}$ obtenues. Nous avons utilisé pour cela une variante de l'équation de Sand, destinée aux électrodes cylindriques (35) et comportant un terme de correction :

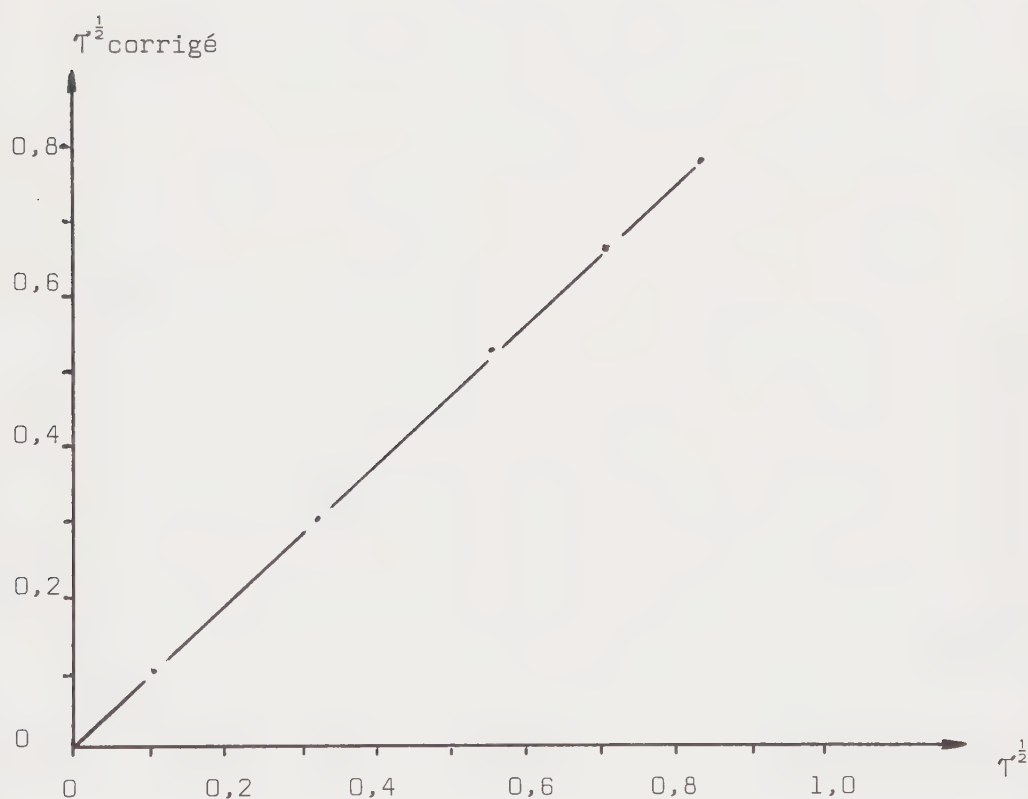
$$\frac{i \tau^{1/2}}{C_o} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_o^{1/2}}{2 \left(1 - \frac{\pi^{1/2} D_o^{1/2} \tau^{1/2}}{4 r} + \frac{D_o \tau}{4 r^2} - \frac{3 \pi^{1/2} D_o^{3/2} \tau^{3/2}}{32 r^3} + \dots \right)} \quad (4)$$

où

A = surface de l'électrode en cm^2

r = rayon de l'électrode en cm

Cette équation montre que la diffusion cylindrique provoque, par rapport à la diffusion linéaire, un accroissement du produit $i_0 \tau^{\frac{1}{2}}$ d'autant plus important que le temps de transition τ' est plus long et le rayon de l'électrode r plus petit. Dans notre cas, la correction pour la diffusion cylindrique était au maximum de 7 % environ; nous en avons tenu compte lorsqu'elle dépassait 1 %



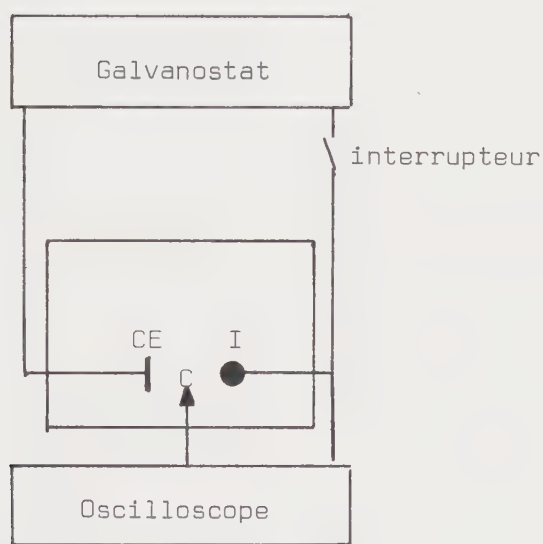
Correction des valeurs de $\tau^{\frac{1}{2}}$ pour la diffusion cylindrique

3.2.3.- Appareillage

- cellule décrite dans les pages précédentes
- électrode indicatrice : dard de graphite dense

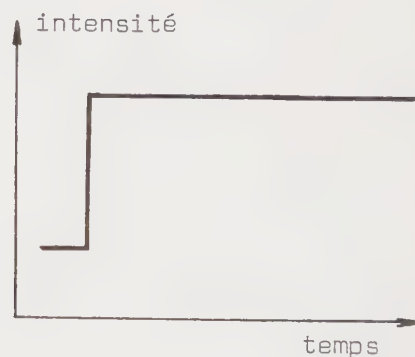
- électrode de comparaison : fil de Ni (diam. 1,5 mm, long. 20 mm)
- contre-électrode : spirale de Ta surface : 16 cm^2
- galvanostat AMEL équipé d'un relais à mercure
- oscilloscope à mémoire Tektronix 5103 N
- interrupteur mécanique

Schéma du circuit de mesure chronopotentiométrique



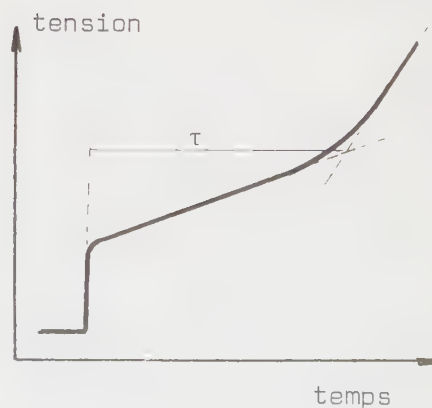
I = élec. indicatrice
 CE = contre-élec.
 C = élec. de comparaison

Signal imposé en courant



Réponse en tension

Détermination de τ par la méthode graphique de Reinmuth (42)



3.3.- Partie expérimentale

3.3.1.- Mesure de la capacité de la double couche C_d et discussion

Dans le but d'estimer la surface réelle (électrochimiquement active) de l'électrode de graphite utilisée au cours de notre étude chronopotentiométrique, nous avons effectué une série de mesures de la capacité de la double couche et nous les avons comparées avec les données de la littérature concernant les électrodes en carbone vitreux. Lorsque les compositions des solutions employées pour ces mesures sont identiques, on peut considérer que le rapport des capacités déterminées correspond approximativement au rapport des surfaces électrochimiquement actives.

Les valeurs de capacité de la double couche ont été déterminées par impulsion intensostatiques, à partir de la pente initiale de la courbe potentiel-temps. Les mesures ont été effectuées pour une série de densités de courant. Le dispositif expérimental fut identique à celui utilisé pour l'étude chronopotentiométrique; la solution était constituée de cryolithe naturelle "E", purifiée par préélectrolyse.

La capacité de la double couche (rapportée à 1 cm^2 de la surface apparente) a été calculée à partir de la relation :

$$C_d = \frac{i_o dt}{dE}$$

où i_o = densité de courant imposé

$\frac{dE}{dt}$ = pente initiale de la courbe E-t

La figure suivante montre un exemple des courbes obtenues

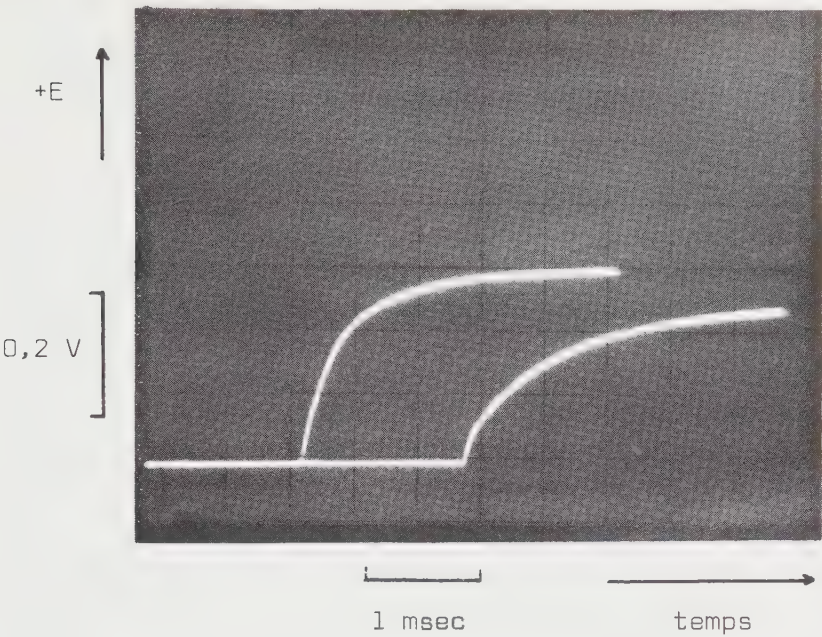


Fig. 13 Exemple de courbes obtenues lors des mesures de capacité

- impulsions anodiques de 30 et 20 mA sur une électrode en graphite dense de 0,33 cm².

Tableau des résultats

Impulsions anodiques		
i_o (mA/cm ²)	pente (msec/V)	C_d (μ F/cm ²)
75	0,42	94
50	0,56	85
40	0,70	85
30	0,91	82
20	1,33	81
Impulsions cathodiques		
75	0,50	113
50	0,67	101
30	1,33	121

Discussion

Plusieurs auteurs ont déterminé la capacité de la double couche des électrodes en carbone vitreux fonctionnant comme anodes dans des solutions cryolithiques d'alumine.

Les valeurs reportées par Drossbach (39) varient entre 20 et $70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, celles de Vetyukov (40) et de Thonstad (41) sont de $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Ce dernier auteur remarque que C_d ne varie pas avec la concentration en alumine et reste constante pour des courants allant jusqu'à $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Bien que nous n'ayons pas introduit d'alumine dans notre bain, ce composé se trouve toujours présent en faible quantité par suite de l'hydrolyse de la cryolithe selon l'équation :



Dans ces conditions, il nous a semblé possible d'estimer la surface électrochimiquement active de l'électrode en graphite dense, utilisée au cours de nos mesures chronopotentiométriques, en comparant nos valeurs de C_d à celles des auteurs cités ci-dessus. La surface réelle de notre électrode serait ainsi deux à trois fois plus élevée que celle du carbone vitreux. Cette valeur relativement peu élevée montre que les phénomènes de surface (pour des faibles concentrations en oxydes, la cryolithe ne "mouille" pas le graphite) jouent un rôle très important.

Ce facteur de surface de deux à trois est également confirmé par les mesures effectuées avec une électrode cylindrique en tantale (fil de 0,5 mm de diamètre).

3.3.2.- Essais préliminaires

3.3.2.1.- Etude chronopotentiométrique de la cryolithe

Dans le cadre des essais préliminaires nous avons effectué une série de mesures chronopotentiométriques dans la cryolithe seule, c'est-à-dire sans addition d'oxyde de tantale. Ces mesures ont permis de situer le potentiel de dépôt de l'aluminium sur l'électrode de graphite.

La figure ci-dessous montre un exemple de chronopotentiogramme inverse; le dépôt cathodique de l'aluminium est ici suivi d'une réoxydation anodique. Le fait que le palier anodique soit plus court peut s'expliquer par la perte d'une partie de l'aluminium liquide formé à la cathode.

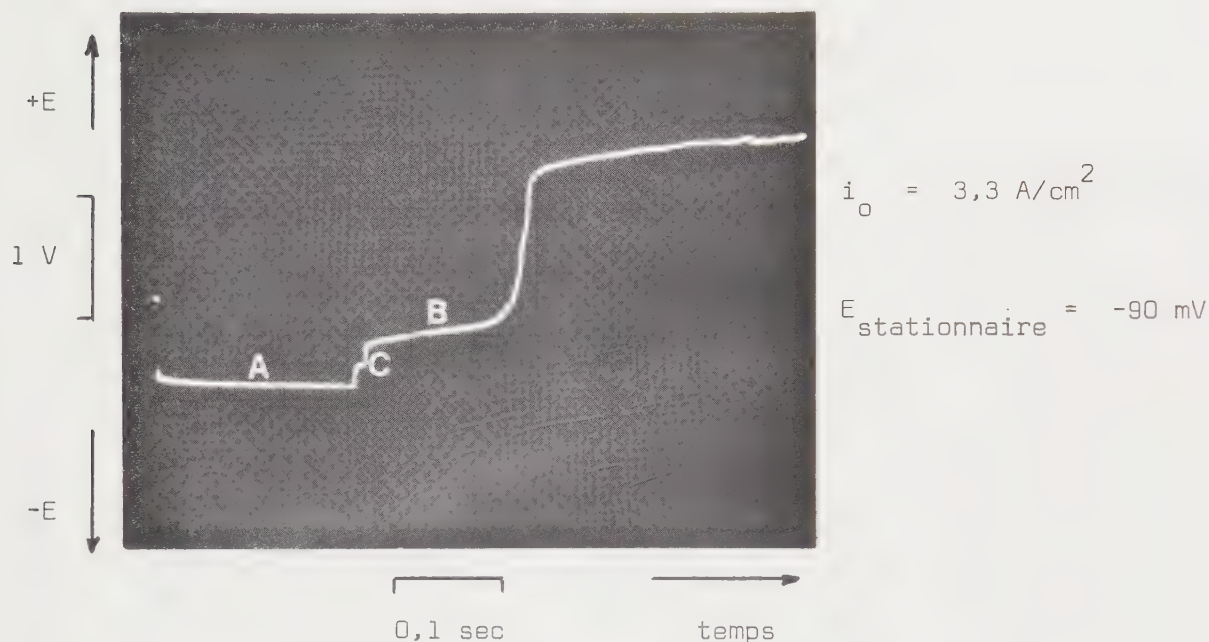


Fig. 13 bis Chronopotentiogramme inverse de la cryolithe

cathode : graphite $0,3 \text{ cm}^2$
 comparaison : fil de Ni
 contre-électrode : fil de Pt

A dépôt d'Al (palier cathodique)
 B oxydation d'Al (palier anodique)
 C inversion du courant

3.3.2.2.- Elimination des impuretés contenues dans la cryolithe

Les essais d'électrolyse préparative de la cryolithe contenant l'oxyde de tantale ont montré que certaines impuretés, et notamment la silice, pouvaient interférer avec le dépôt cathodique du tantale. L'analyse aux rayons X du dépôt cathodique obtenu après une brève (15 minutes) électrolyse à courant constant, a permis de déceler une importante quantité du composé Ta_2Si . Ce résultat se rapporte à une cryolithe naturelle qualité "G" fournie par Alusuisse et contenant 0,14 % de silice.

Dans la suite de cette étude, nous avons utilisé une autre qualité de cryolithe ("E" naturelle, Alusuisse) contenant seulement 0,05 % de silice. Elle était soumise avant utilisation à une préélectrolyse de 35 min à 2 ampères (four HF, cathode en graphite de 22 cm²). Après refroidissement, la cryolithe est broyée pour faciliter l'obtention d'un mélange homogène avec l'oxyde de tantale. La préélectrolyse de la cryolithe contenant Ta₂O₅ dissous s'est avérée irréalisable en raison du voisinage des potentiels de dépôt cathodique de Ta et Si.

Composition de la cryolithe naturelle qualité "E" (Alusuisse)

% poids		% poids	
Na	32,2	Ca	0,6
Al	12,6	Mg	0,1
F	53,9	Fe	0,05
		S	0,01
		SiO ₂	0,05

3.3.3.- Résultats de l'étude chronopotentiométrique de solutions de Ta₂O₅ dans la cryolithe fondue à 1000°C

Une série type de chronopotentiogrammes obtenus pour une concentration de $9,05 \cdot 10^{-5}$ ion.gr/cm³ de tantale est représentée par la fig. 14. Le tableau ci-dessous résume les résultats de cette série.

électrode indicatrice : dard de graphite de 0,38 cm²
 électrode de comparaison : fil de nickel
 contre-électrode : spirale en tantale de 16 cm²

i (mA)	τ (sec)	$\tau^{\frac{1}{2}}$ (sec $^{\frac{1}{2}}$)	$i \tau^{\frac{1}{2}}$ (mA sec $^{\frac{1}{2}}$)	$i \tau^{\frac{1}{2}}$ corrigé
140	0,95	0,975	136,5	126
160	0,73	0,854	136,6	126
180	0,53	0,728	131,0	121
200	0,44	0,663	132,7	122
220	0,36	0,600	132,0	121
240	0,315	0,560	134,7	124
270	0,250	0,500	135,0	127
300	0,195	0,440	132,5	123
330	0,165	0,406	134,0	125

On constate que les valeurs du produit $i \tau^{\frac{1}{2}}$ sont constantes jusqu'à des temps de transition de l'ordre de 1 sec; cette limite, plus basse que celle observée généralement dans les solutions aqueuses, doit être attribuée à une importante convection thermique à l'intérieur du bain. L'agitation thermique, impossible à éviter complètement lors des électrolyses en milieu de sels fondus, restreint donc le domaine d'applicabilité de la relation de Sand aux temps de transition courts.

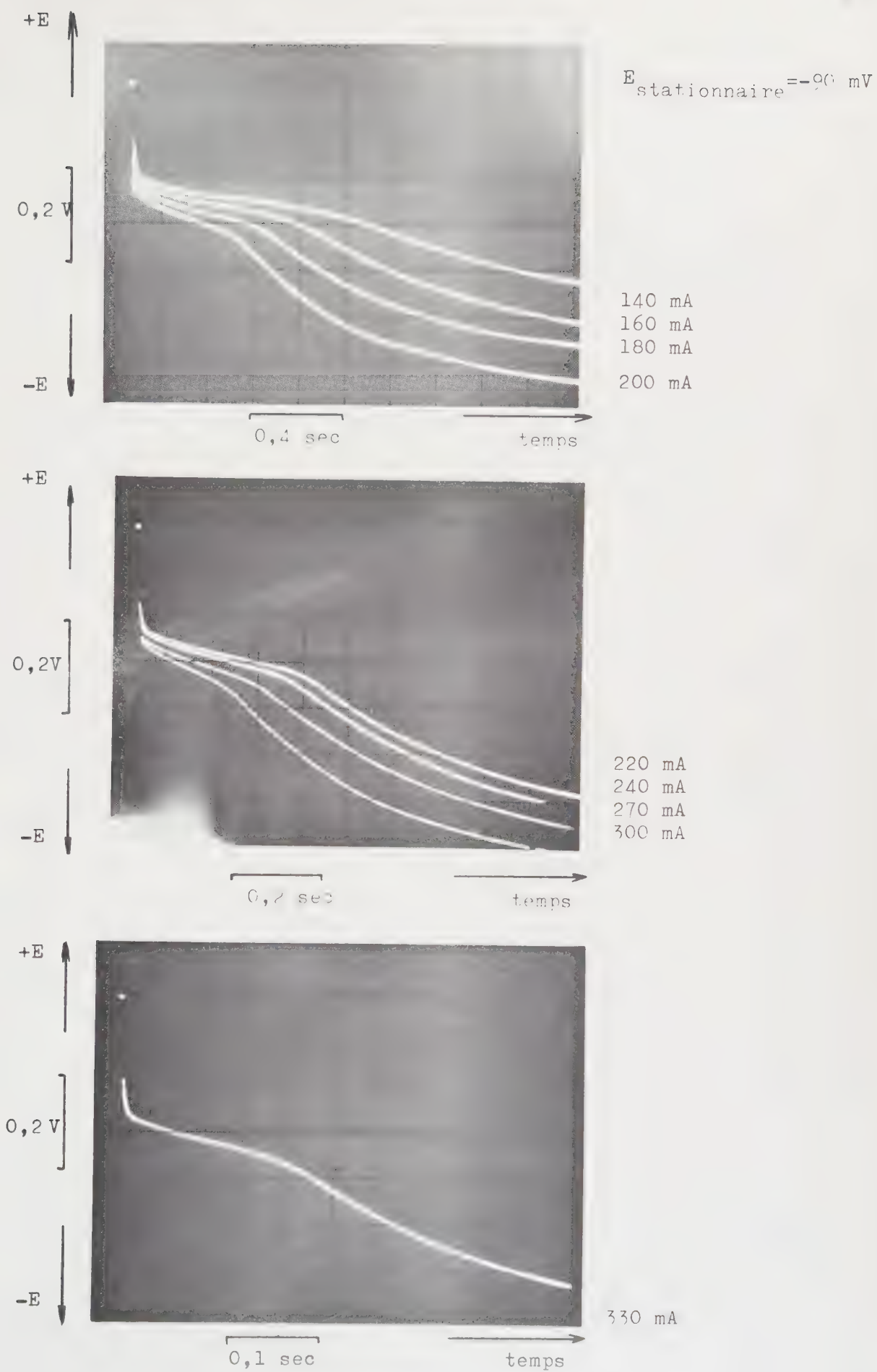


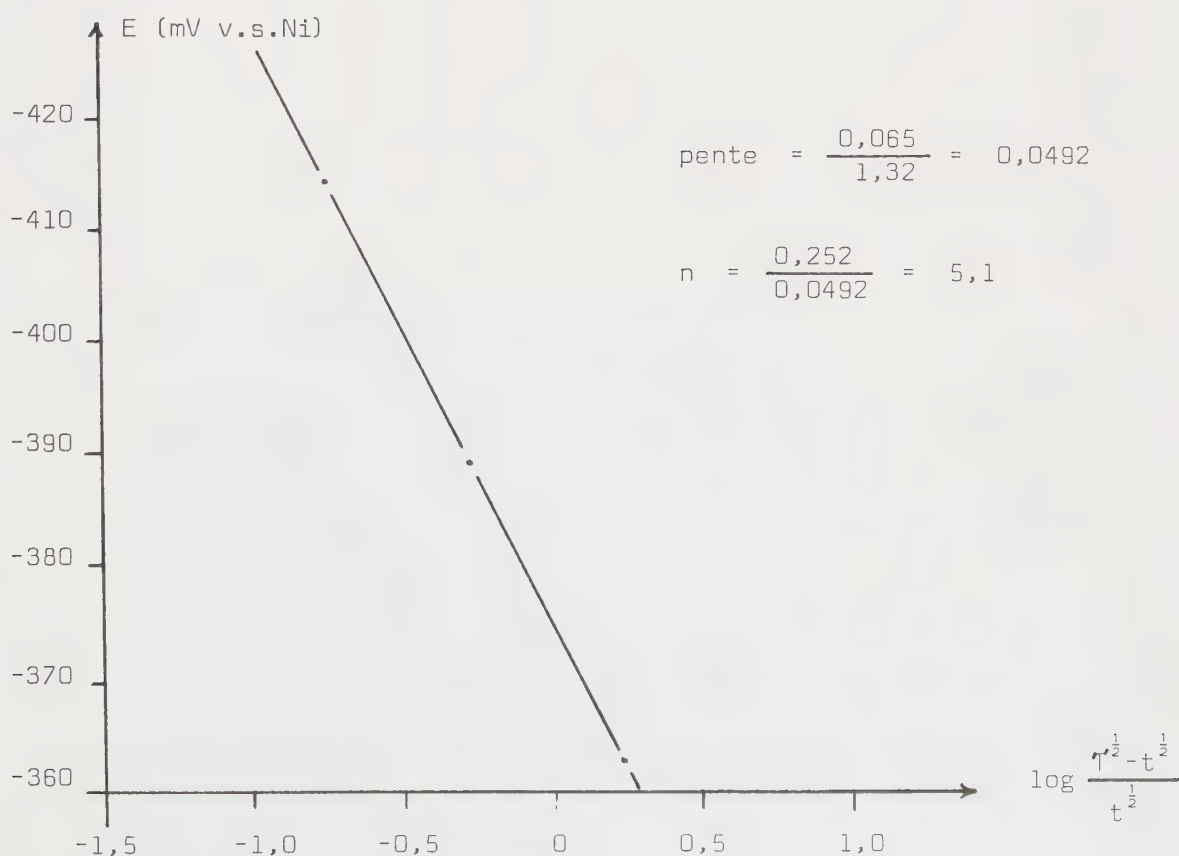
Fig. 14 Série type de chronopotentiogrammes

3.3.4.- Calcul du nombre d'électrons échangés

L'analyse de plusieurs chronopotentiogrammes obtenus pour différentes concentrations en Ta_2O_5 dans la cryolithe, a permis de constater que la variation du potentiel en fonction du temps était conforme à l'équation (2), caractérisant un processus réversible. En traçant

$$E = f \frac{\log \tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}}$$

nous avons en effet obtenu des droites, dont les pentes étaient comprises entre 0,0485 et 0,0525, ce qui équivaut à un nombre d'électrons, échangés au cours de la réaction, égal à 5 (les valeurs calculées de n variaient entre 4,8 et 5,2).



3.3.5.- Tableau des mesures chronopotentiométriques pour quatre concentrations en ions tantale

Co ion-g·cm ⁻³ de Ta(v)	$i_o \tau^{\frac{1}{2}}$ mA·s ^{$\frac{1}{2}$} ·cm ⁻²	$\frac{i_o \tau^{\frac{1}{2}}}{Co}$	Do cm ² sec ⁻¹
9,05 · 10 ⁻⁵	321	3,55	6,9
"	328	3,62	7,2
6,94 · 10 ⁻⁵	247	3,56	6,9
"	239	3,44	6,5
"	245	3,53	6,8
5,88 · 10 ⁻⁵	216	3,67	7,4
"	217	3,69	7,4
4,83 · 10 ⁻⁵	173	3,58	7,0
"	170	3,52	6,8

3.3.6.- Chronopotentiométrie inverse

Les mesures effectuées par chronopotentiométrie inverse ont confirmé que la réaction du dépôt cathodique du tantale était réversible; la figure 15 montre en effet que les longueurs du palier cathodique et du palier anodique, obtenu à la suite de l'inversion du sens du courant, sont identiques.

Lorsqu'on prolonge la réduction cathodique jusqu'au dépôt de l'aluminium (figure 16), on constate la formation d'un alliage tantale-aluminium. Pendant le cycle anodique, la réoxydation de l'aluminium libre, présent à la surface de l'électrode (D), est suivie d'un palier (E) que nous attribuons à l'alliage tantale-aluminium. En effet, sa longueur est très nettement supérieure à celle du palier cathodique relatif au dépôt du tantale.

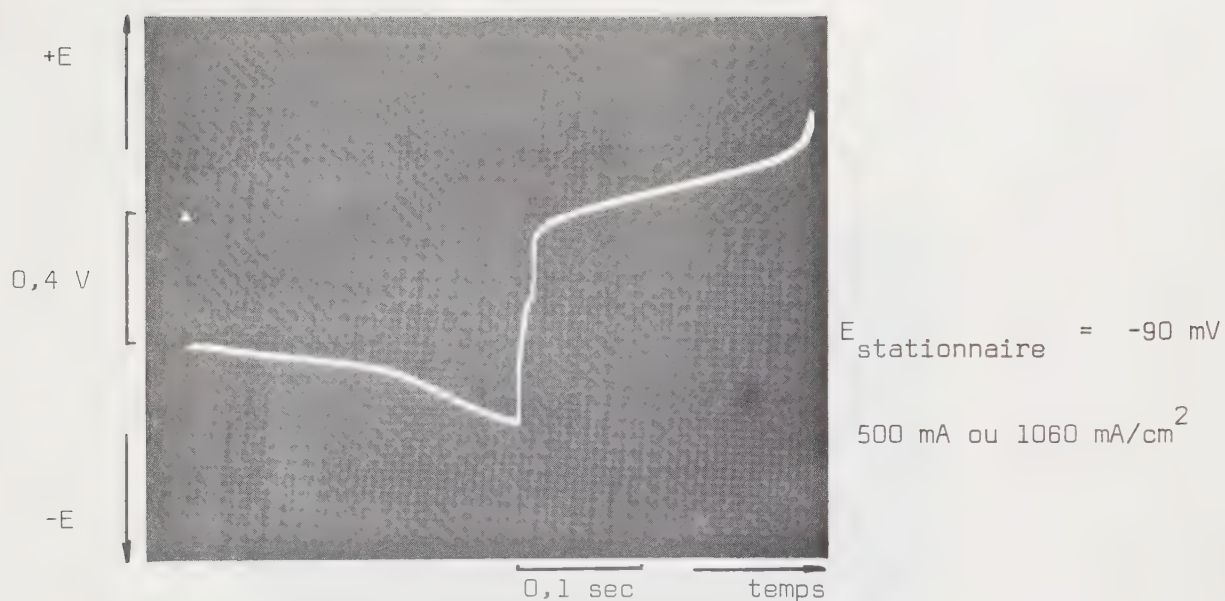


Fig. 15 Chronopotentiométrie inverse de Ta_2O_5

$9,05 \cdot 10^{-5}$ ion gr/cm³ de Ta_2O_5 dans Na_3AlF_6

- cathode : graphite 0,47 cm²
- comparaison : fil de Ni
- contre-électrode : spirale de Ta 16 cm²

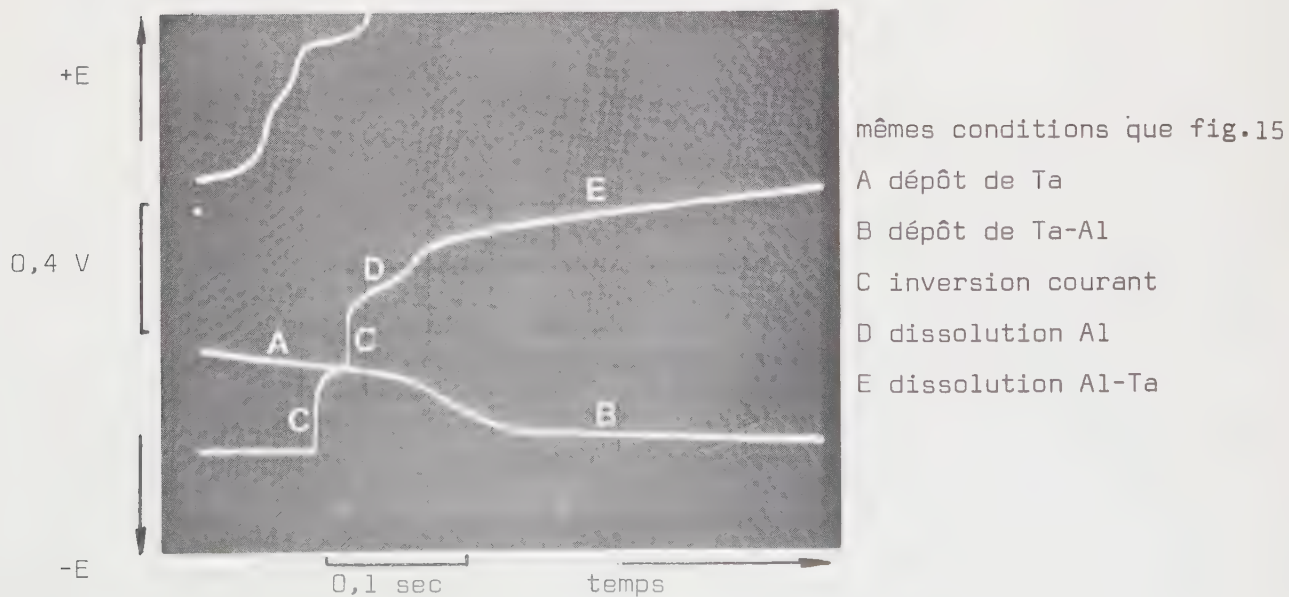
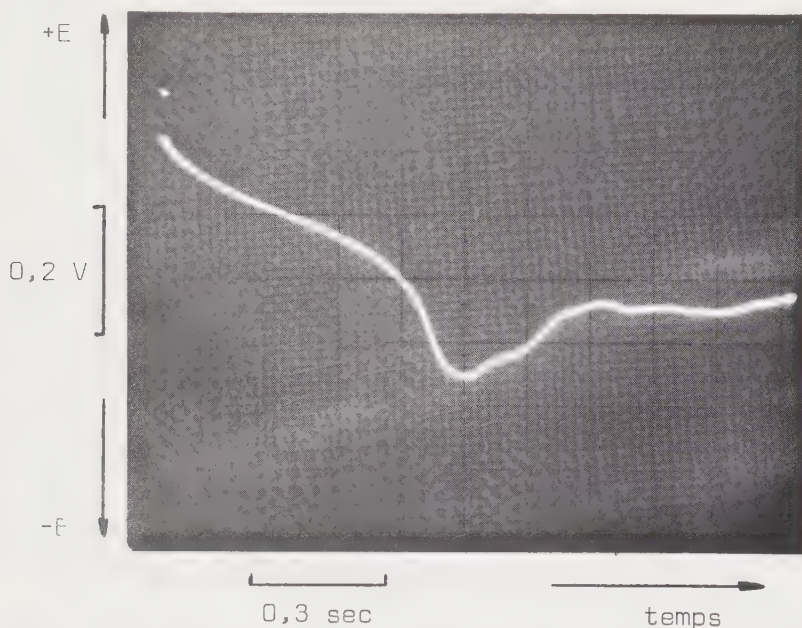


Fig. 16 Chronopotentiométrie inverse de Ta et Al

3.3.7.- Mesures avec une cathode en tantale

L'étude de la formation de l'alliage tantale-aluminium a été poursuivie sur une cathode en tantale



- $9,05 \cdot 10^{-5}$ ion gr/cm^3 de Ta_2O_5 dans Na_3AlF_6

- cathode : fil de Ta $0,05 \text{ cm}^2$

- électrode de comparaison : fil de Ni

- contre électrode : spirale de Ta 16 cm^2

On remarque ici un abaissement de la surtension du dépôt cathodique du tantale d'environ 200 mV par rapport à celle observée sur l'électrode de graphite. Il en résulte une séparation plus marquée des deux paliers correspondant au dépôt de Ta et Al. Le dépôt cathodique de l'aluminium entraîne la formation immédiate de l'alliage Ta-Al et une dépolarisation (environ 100 mV) de l'électrode. Cette photo est caractéristique d'une électrode travaillant pour la première fois. Une fois l'alliage formé, le pic correspondant à un minimum de tension n'apparaît plus.

3.3.8.- Etude chronopotentiométrique du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaTaO}_3$

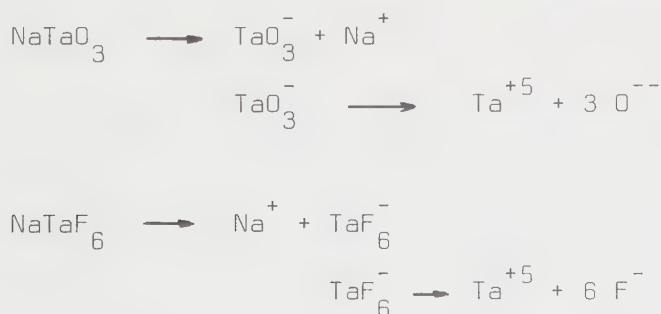
Nous avons vu dans la première partie de ce travail que Ta_2O_5 réagissait avec la cryolithe pour former NaTaO_3 et TaF_5 , ce dernier composé étant retenu dans le bain sous forme associée avec NaF .



Dans ces conditions, nous pouvions éventuellement nous attendre à obtenir des résultats chronopotentiométriques différents en travaillant avec des solutions cryolithiques préparées à partir de NaTaO_3 , au lieu de Ta_2O_5 (deux paliers, un palier plus court etc...)

Plusieurs cas peuvent se présenter :

- 1) NaTaO_3 et NaTaF_6 formés à la suite de la réaction de Ta_2O_5 avec la cryolithe sont dissociés principalement en TaO_3^- et TaF_6^-
 - a) si les deux espèces ainsi formées se déchargent à des potentiels proches, on ne verra qu'un seul palier chronopotentiométrique de longueur identique à celui obtenu en introduisant directement NaTaO_3
 - b) si les deux espèces formées se déchargent à des potentiels suffisamment différents (plus de 100 mV), on obtiendra deux paliers
- 2) La dissociation complète de NaTaO_3 et NaTaF_6 conduit à la formation de quantités substantielles d'ions Ta^{+5} selon les réactions suivantes :



Dans un tel cas, les résultats obtenus en préparant la solution avec Ta_2O_5 ou $NaTaO_3$ seront identiques.

Nos mesures chronopotentiométriques ayant montré que les valeurs de $\frac{i_T^{1/2}}{C_0}$

obtenues pour des solutions cryolithiques de $NaTaO_3$ et Ta_2O_5 étaient identiques pour des concentrations initiales égales en Ta, nous ne retiendrons donc comme possible que les mécanismes 1a et 2.

3.3.9.- Discussion, comparaison avec d'autres travaux

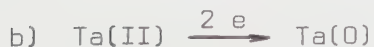
Le mécanisme du dépôt électrochimique du Ta à partir d'une solution cryolithique de Ta_2O_5 ou de $NaTaO_3$ n'ayant à notre connaissance jamais été étudié, nous voulons d'abord examiner et discuter les travaux d'électrolyse de Ta et de Nb dans des milieux différents des nôtres.

Mellors et Senderoff (36 et 36 bis) ont étudié par chronopotentiométrie les mécanismes de la formation cathodique de Ta resp. de Nb à partir de K_2TaF_7 ou de K_2NbF_7 en solution dans le flinak (eutectique ternaire LiF-NaF-KF) à $750^{\circ}C$. Ils ont utilisé dans ce but une électrode de référence Ni/NiF₂ (dissous dans le flinak) dans un creuset de nickel; le pont ionique entre ce creuset et la cuve d'électrolyse était assuré par une pièce en alumine poreuse en forme de U imprégnée de flinak.

Pour le Ta, ces auteurs décèlent 2 étapes

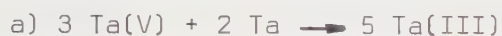


en fait il se forme TaF_2 légèrement soluble dans le flinak, cette phase est réversible



Il se forme du Ta métallique à la cathode, cette phase est irréversible

Rameau [38 et 38 bis] lors d'un travail de thèse sur la formation du tantale et de borures de tantale par électrolyse ignée, ne trouve, à partir d'une solution de K_2TaF_7 dans KCl, qu'une seule étape électrochimique, précédée d'une réaction chimique de dismutation.



cette réaction aurait lieu entre l'électrolyte et la cathode de Ta et serait rapide



étape non réversible [lente]

La proposition de Rameau exige la présence, avant l'électrolyse, de Ta métallique dans la solution ce qui ne permet pas d'expliquer le dépôt de Ta sur une cathode d'un autre matériau, de carbone par exemple; d'autre part, même avec une cathode de Ta, on conçoit mal l'existence des 2 mécanismes simultanés, l'un formant du Ta et l'autre le faisant passer en solution. C'est pourquoi, il apparaît plus normal de penser que l'on a affaire ici à 2 étapes successives de transfert de charge comme le proposent Mellors et Senderoff, dans un milieu sans chlorure.

Notre électrolyte est le seul, parmi ceux qui ont fait l'objet d'études de mécanisme, qui contienne de l'oxygène (sous une forme ionique); il peut de ce fait se comporter assez différemment des autres.

Nos résultats sont très nets et diffèrent à la fois de ceux de Mellors et Senderoff et de ceux de Rameau.

Les raisons de ces différences doivent être cherchées principalement dans l'absence de formation de produits intermédiaires stables et une température de bain plus élevée.

L'interprétation des chronopotentiogrammes aboutit à une seule étape apparente :



le nombre d'électrons calculé est bien de 5. On en conclut que la réaction électrochimique est contrôlée [dans les conditions de

l'expérience) par le transport de l'espèce électroactive contenant Ta(V) et qu'elle procède sans formation de produits intermédiaires stables.

Il n'est toutefois pas possible, à partir de ces résultats de se prononcer sur le nombre d'étapes de transfert de charge que peut comporter la réduction cathodique de Ta(V) en Ta(0). Il paraît cependant certain que leur vitesse est suffisamment grande pour échapper aux mesures chronopotentiométriques et que leurs potentiels sont proches les uns des autres.

Si, conformément aux chronopotentiogrammes obtenus, on admet la formation du tantale métallique en une étape apparente, on peut proposer les réactions électrochimiques ci-dessous. Elles sont en accord avec les conclusions de Monnier et coll [2] de leur étude sur l'électrolyse des solutions cryolithiques de Ta_2O_5 ; ces auteurs ont montré que dans ces opérations, on a globalement



si l'anode est inattaquable et un mélange de CO et de CO_2 si celle-ci est en carbone.

Réactions cathodiques

1.- a) dissociation du tantalate



b) réduction de TaO_3^- à la cathode



ou

b bis) dissociation complète de l'anion tantalate



suivie de la décharge du cation Ta^{5+}



2.-

On a vu que lors de la réaction entre Ta_2O_5 et Na_3AlF_6 , il se forme un peu de TaF_5 qui a tendance à donner des sels doubles avec NaF , tels que $NaTaF_6$ que nous avons pu mettre en évidence lors de la distillation du mélange $Na_3AlF_6-Ta_2O_5$ (c.f. paragraphe 2.4.3.)

a) dissociation du sel double



b) décharge de l'anion ainsi formé



b bis) ou décharge, après dissociation de l'anion



Les 2 mécanismes sont possibles puisqu'on obtient les mêmes résultats des essais d'électrolyse et des mesures chronopotentiométriques que l'on parte de solutions cryolithiques de Ta_2O_5 ou de $NaTaO_3$

Réactions anodiques

I a) dissociation de l'anion tantalate



b) décharge des ions oxygène



On peut observer que les ions oxygène peuvent également provenir de la réduction cathodique de l'anion tantalate

II décharge directe de l'anion tantalate à l'anode



De faibles quantités d'alumine produites par une légère hydrolyse de la cryolithe, peuvent aussi intervenir au cours de la réaction anodique.

On peut faire remarquer que le schéma de formation du Ta en une étape apparente est en bon accord avec l'étude sur la séparation du Nb avec Ta dans les solutions cryolithiques des 2 pentoxydes de Monnier et coll (28 bis); ces auteurs ont en effet réussi à obtenir une importante quantité de Nb pur, par électrolyse de ces solutions.

Il apparaît, à première vue tout au moins, difficile de concevoir une telle séparation si l'on admet plusieurs étapes à la formation cathodique de ces métaux.

Si l'on considère les valeurs des f.e.m des ions de métaux Ta et Nb dans le flinak à 750°C par rapport à l'électrode de référence Ni/NiF₂ données par Mellors et Senderoff (36 bis)

Ta(V)	Ta(III)	- 1,03
Ta(III)	Ta(O)	- 1,26
Nb(V)	Nb(IV)	- 0,11
Nb(IV)	Nb(I)	- 0,754
Nb(I)	Nb(O)	- 1,03

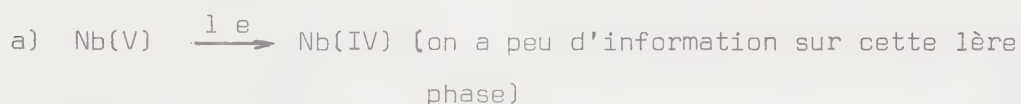
on voit que les étapes de décharge dans une solution contenant les 2 sels doubles K₂TaF₇ et K₂NbF₇ sont les suivantes

NbV NbIV; Nb(IV) Nb(III) et Nb(II) Nb(O) simultanément avec
Ta(V) Ta(III)

Compte tenu de ces valeurs, on devrait donc s'attendre à une formation simultanée du Nb métallique et de TaF₂

Nos résultats obtenus pour le tantale d'une part, et ceux de Mellors, Senderov et Mitsuhiro (37) pour le Nb d'autre part, diffèrent également.

A partir de K_2NbF_7 dissous dans le flinak à $750^{\circ}C$, Mellors et Senderov trouvent trois étapes :



réaction réversible avec formation d'un produit soluble

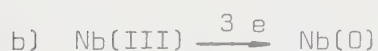


cette phase est totalement irréversible

En utilisant le même composé (K_2NbF_7) mais dissous dans l'eutectique NaCl-KCl, Mitsuhiro (37) n'observe que 2 étapes



réaction réversible et produit soluble



réaction irréversible avec formation de Nb métallique

On constate qu'il y a d'importantes différences entre les auteurs pour un même métal et que la nature des électrolyses utilisées peut modifier d'une manière importante le mécanisme de formation du métal.

4.- RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Le but principal du présent travail était d'apporter des informations nouvelles sur la structure des solutions cryolithiques d'oxyde de tantale ou de tantalate de sodium et sur les mécanismes électrochimiques aboutissant à la formation du Ta métallique.

Dans une première partie, nous avons procédé à l'étude du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$; les difficultés quasi insurmontables d'établir un diagramme cohérent de ce système, nous ont montré qu'il devait y avoir des réactions entre ces deux composés.

Les résidus de distillation de la masse de réaction entre le pentoxyde de tantale et la cryolithe à 1000°C contiennent toujours du tantalate de Na.

Pour expliquer cette transformation, on a proposé la réaction suivante :



qui peut s'écrire d'une façon plus générale :



on a, alors, sans doute affaire à un équilibre du type suivant :



grâce auquel TaF_5 est retenu dans la solution.

On a étudié alors le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaTaO}_3$ par analyse thermique différentielle et l'on a pu en établir le diagramme qui montre bien qu'il s'agit cette fois d'un système pseudo-binaire.

On a pu ainsi :

- 1) déceler un eutectique à $998,5^\circ\text{C}$, contenant 1,25 % mole de NaTaO_3
- 2) déterminer le maximum de solubilité à l'état solide à 1000°C de NaTaO_3 dans la cryolithe = 0,65 % mole
- 3) montrer par la constance remarquable de la température de transition $\beta - \alpha$ de la cryolithe en fonction de la teneur en tantalate que l'eutectoïde se confond avec le point de transition de la cryolithe pure.

L'examen à la microsonde électronique confirme qu'à température ordinaire les échantillons du système cryolithe-tantalate sont constitués de 2 phases solides, cryolithe et tantalate, pratiquement insolubles l'une dans l'autre; il n'a malheureusement pas été possible de déterminer par cette technique la solubilité à l'état solide de NaTaO_3 dans la cryolithe près de 1000°C à cause de l'éclatement des échantillons lors de leur trempe. Nous avons entrepris alors une étude thermodynamique du problème. Le ΔG_f° de NaTaO_3 n'est pas connu; nous l'avons déterminé à partir de valeurs estimées de ΔH_f° et de ΔS_f° par analogie avec la valeur de ΔH_f° $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$, ces deux métaux de transition se trouvant dans la même colonne du tableau périodique.

Le ΔG_f° 1300°K de NaTaO_3 ainsi déterminé est de $-247,4$ kcal ce qui permet de calculer le ΔG_R° 1300°K de la réaction :



qui est de $-32,6$ kcal, en parfait accord qualitatif avec les résultats expérimentaux.

On peut conclure, d'une façon générale, de cette première partie d'étude, que les systèmes comprenant deux composés, se comportent comme des binaires si ces deux constituants sont suffisamment stables et ne réagissent pas entre eux; c'est le cas notamment des systèmes $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaTaO}_3$. Si au contraire les constituants sont peu stables et réagissent entre eux, on a affaire à des systèmes complexes ne se comportant plus du tout comme des binaires et le dépouillement des thermogrammes devient pratiquement impossible comme pour $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaO}$ et $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$.

La deuxième partie de ce travail a comporté l'étude chronopotentiométrique ordinaire et inverse des solutions cryolithiques de Ta_2O_5 et de NaTaO_3 . Les courbes obtenues sont les mêmes dans les deux cas, ce qui est en bon accord avec la réaction entre Ta_2O_5 et Na_3AlF_6 . Avant la décharge de Al, elles ne présentent qu'un seul palier. L'analyse de ces courbes et les calculs qui en ressortent ont permis de conclure que la formation à la cathode du tantale métallique se fait en une étape apparente et qu'il s'agit d'une réaction réversible relativement rapide comportant le transfert de 5 électrons.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la réaction principale est la réduction de l'anion tantalate



Cependant, la possibilité qu'il y ait plusieurs étapes existe; la présence d'un seul palier sur les chronopotentiogrammes montre que ces étapes sont nécessairement rapides et rapprochées. Enfin, en ce qui concerne un procédé d'obtention électrochimique du tantale à partir d'un milieu cryolithique, il est préférable d'alimenter le bain avec Ta_2O_5 plutôt qu'avec NaTaO_3 afin d'éviter un enrichissement progressif du bain en NaF et Al_2O_3 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Verdan, thèse No 1580, Université de Genève
- (2) R. Monnier, Ph. Grandjean, J. Zahler, J.L. Blanc et T. Toïa
Helv. Chim. Acta 44, 1862, (1961)
- (2 bis) R. Monnier, Ph. Grandjean et J. Zahler, Helv. Chim. Acta
46, 2966, (1963)
- (3) Dussing, J. Chem. Soc., 74, 2993, (1952)
- (4) W.B. Frank et L.M. Foster, J. Phys. Chem., 64, 95, (1960)
- (5) M. Rolin et M. Bernard, Bull. Soc. Chim. France, 429, (1962)
- (6) C. Solomons, J.H.R. Clarke, J.O.M. Bockris, J. Chem. Phys. 49,
445, (1968)
- (7) W.B. Frank et P.A. Foster, J. Phys. Chem., 61, 1531, (1957)
- (8) J.J. Duruz, thèse non publiée, Université de Genève
- (9) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Technology, Second Edition,
vol. 9, (1966)
- (10) H. Ginsberg, Z. Erzbergbau u. Metallhütternw., 20, 156, (1967)
- (11) C. Hatchett, Phil. Trans., 49, (1802)
- (12) W. von Bolton, Z. Electrochem., 11, 45, (1905)
- (13) A. Reisman, F. Holtzberg, M. Berkenblit et M. Berry, J. Am. Chem.
Soc, 78, 4514, (1956)
- (14) H. Le Châtelier, Bull. Soc. Chim. France, 10, 204, (1887)

- (15) M. Rolin et C. Bernard, *Bull. Soc. Chim. France*, 8, 1035, (1963)
- (16) R. Monnier et T. Toïa, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1363, (1962)
- (17) M. Verdan, thèse No 1580, Université de Genève
- (18) Kubaschewski, *Metallurgical Thermochemistry*, 4th Edn, Pergamon Press (1967)
- (19) I. Barin et O. Knacke, *Thermochem. Prop. of Inorg. Subs.* Springer Verlag Berlin (1973)
- (20) Landolt Börnstein, *Zahlen und Funktionen Part 2*, 32, (1960)
- (21) M. Rolin et J. Houriez, *Bull. Soc. Chim. de France*, 897, (1966)
- (22) Ts'ui Ping-Hsin, V.I. Konstantinov et N.P. Luzhnaya, *Russian J. Inorg. Chem.*, 8, 204, (1963)
- (23) V.I. Konstantinov, V.M. Amosov et S.A. Kholobes, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 1, 42, (1961)
- (24) C.P. Budova et N.K. Voskresenskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, 642, (1966)
- (25) S. Andersson et L. Jahnberg, *Acta Chem. Scandinavica*, 21, 615, (1967)
- (26) S.P. Mitoff, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 118, (1957)
- (27) C. Nicollin, J. Lenoir et C. Eyraud, *Bull. Soc. Chim. France*, 550 et 4184, (1967)
- (28) B.W. King. *US Atom. Energ. Comm. BMI-1106*, 44, (1956)
- (28 bis) R. Monnier, Ph. Grandjean et P. Lerch, *Helv. Chim. Acta*, 43, 848, (1960)
- (29) C. Rocchioccioli, Deltcheff et C. Wadier, *Spectrochimica Acta*, 29 A, 93, (1973)

- (30) P. Vousden, *Acta Cryst.*, 4, 373, (1951)
- (31) A.V. Lapitskii, B.A. Stepanov et M.A. Pchelkina, *Zh. Obshch. Khim.*, 25, 1866, (1955)
- (32) G. Mamantov et D.L. Manning, *Anal. Chem.*, 38, 1494, (1966)
- (33) A. Fontana et R. Winand, *Electrochim. Acta*, 16, 257, (1971)
- (34) Chouriguine, *Rev. Met.*, 9, 874, (1912)
- (35) D.G. Peters et J.J. Lingane, *J. Electroanal. Chem.*, 2, 1, (1961)
- (36) S. Senderoff, G.W. Mellors et W.J. Reinhart, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 840, (1965)
- (36 bis) *Proceedings of the first Conference on the Thermodynamic Properties of Materials*, Edited by G.R. Fitterer, Gordon and Breach Science Publishers (1967) p. 81 et suivantes.
- (37) S. Mitsuhiro et coll. *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* 37, 99, (1969)
- (38) J.J. Rameau, *Rev. Int. Hautes Temp. Refrac.*, 8, 59, (1971)
- (38 bis) J.J. Rameau, thèse de Doctorat, Université de Grenoble
- (39) P. Drossbach, *Chemie Ing. Techn.*, 33, 84, (1961) et *J. Elec. Soc. Japan.*, 33, 229, (1965)
- (40) M.M. Vetyukov et F. Akgva, *Tsvet. Met.*, 43, 27, (1970)
- (41) J. Thonstad, *Electrochim. Acta*, 15, 1569 et 1581, (1970)
- (42) W.H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 33, 485, (1961)

